Methode zur quantitativen Bestimmung des Phenols und Parakresols in Gemischen derselben und ihre Anwendung auf den Harn.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Leipzig

vorgelegt von

Rudolf Zimmermann

aus **Dresden.**

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Weida i. Th.
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen
1910.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Beckmann und **Hantzsch.**

Leipzig, den 31. Mai 1910.

Der Procancellar.

Rohn.

Meiner Mutter
und dem Andenken meines Vaters.

Nachstehende Arbeit wurde in der Chemischen Abteilung des Physiologischen Instituts der Universität Leipzig ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. M. Siegfried,

der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab und mir jederzeit in der liebenswürdigsten Weise Rat und Unterstützung zuteil werden ließ, sage ich auch an dieser Stelle für das mir stets erwiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

I. Einleitung: Literatur 9
a) Über das Vorkommen von Phenolen im Harne 9
b) Methodisches 11
II. Aufgabe der Arbeit 16
III. Eigene Untersuchungen 17
A. Über den vermeintlichen Übergang von Tribromparakresolbrom in Tribromphenol 17
B. Über das Verhalten von Jodkaliumlösung gegen Tribromparakresol 21
1. Versuche nach der Koppeschaarschen Methode . . . 21
2. Methode von Ditz und Cedivoda 24
3. Versuche mit längerem Erhitzen nach Jodkaliumzusatz . 28
4. Versuche mit geringerer Menge Bromlauge und mehrstündigem Erhitzen 32
5. Versuche in der Kälte nach Jodkaliumzusatz 33
6. Versuche mit größerer Menge 25%iger Salzsäure . . . 35
7. Versuche mit längerem Stehen nach Jodkaliumzusatz . . 36
8. Untersuchung des in Jodkalium löslichen und unlöslichen Teiles von Tribromparakresol 38
9. Versuche mit größerem Jodkaliumzusatz 40
10. Versuche mit verdünnter Parakresollösung und größerem Jodkaliumzusatz 42
11. Versuche mit verdünnter Parakresollösung und 5%iger Jodkaliumlösung 45
C. Prüfung und Begründung einer neuen Methode durch Modifizierung der Kepplerschen Methode 48
1. Anwendung auf Phenol 48
2. Anwendung auf Phenol- und Parakresolgemische 52
3. Modifizierung der Kepplerschen Methode 55
D. Anwendung der neuen Methode auf Phenol- und Parakresolgemische 61
E. Ausführliche Beschreibung der neuen Methode 75
F. Nachprüfung der neuen Methode 77
G. Anwendung der neuen Methode auf o- und m-Kresol . . . 79
H. Anwendung der vollständigen Methode zur quantitativen Bestimmung des Phenols und Parakresols im menschlichen Harne 83
IV. Ergebnisse der Untersuchung 97

Einleitung.

Literatur.

a) Über das Vorkommen von Phenolen im Harne.

Zu den Zersetzungsprodukten der Eiweißkörper, die im Harne der Menschen und Säugetiere vorkommen, gehören das Phenol und das Parakresol und zwar finden sie sich darin als Salze ihrer Ätherschwefelsäuren.

Als erster hat Städeler[1]) im Kuhharn Phenol nachgewiesen neben einem anderen öligen Körper, den er mit Taurylsäure bezeichnete, für die er die Formel C_7H_8O aufstellte.

Engelhardt und Latschinoff[2]) vermuteten in dieser Säure das von ihnen dargestellte α-Kresol, was später auch durch die Untersuchungen von Baumann[3]) bestätigt wurde. Dieser hat zuerst aus dem Destillationsprodukt des Pferdeharns phenolschwefelsaures und kresolschwefelsaures Kalium dargestellt.

Nach C. Preuße[4]) sollen sich im Pferdeharn neben Parakresolätherschwefelsäure geringe Mengen von Orthokresolschwefelsäure vorfinden und vermutlich auch Spuren von Metakresolschwefelsäure.

Landolt[5]) endlich hat als erster aus menschlichem Harne Phenol bezw. Kresol durch Fällen mit Bromwasser abgeschieden. Er stellte auch fest, daß bei rein vegetabilischer Nahrung der

---

[1]) Lieb. Ann. **77**, 17 (1851)
[2]) Berl. Ber. **2**, 447 (1869).
[3]) Berl. Ber. **9**, 1389 (1876).
[4]) Z. f. physiol. Chem. **2**, 355 (1878/79).
[5]) Berl. Ber. **4**, 771 (1871).

Phenolgehalt bedeutend steigt. So fand er im Pferde- und Rinderharn in 1000 ccm = 5,214 g Tribromphenol = 0,913 g Phenol.

Bei gemischter Kost fand er in 1000 ccm des menschlichen Harns 0,0031 g Tribromphenol = 0,0005 g Phenol, das bei rein vegetabilischer Nahrung bis auf 0,008 g Phenol stieg.

Jedoch schwanken diese Werte sehr. So fand z. B. J. Munk[1]) bei gemischter Kost in 24stündigem Urin 0,003 bis 0,028 g Phenol.

Bei krankhaftem Zustand des Darmes besonders kann der Phenolgehalt jedoch noch ganz bedeutend höher steigen.

So beobachtete Brieger[2]) bei einem Kranken in 24stündigem Urin eine Phenolausscheidung von 0,2676 g.

Salkowski[3]) endlich hat bei bestimmten Darmkrankheiten im Maximum pro Liter Urin 1,5575 g Bromfällung = 0,465 g Phenol erhalten.

Diese Werte müssen nun insofern als ungenau angesehen werden, als der Bromniederschlag stets als Tribromphenol berechnet wurde und man das vorhandene Kresol mit als Phenol berechnete.

Von Brieger[4]) ist durch fraktionierte Destillation der Phenole festgestellt worden, daß die Hauptmenge derselben aus Parakresol besteht, während Phenol nur in geringer Menge und Orthokresol vermutlich nur in Spuren vorkommt.

Salkowski[5]) hatte zwar schon vorher die Vermutung ausgesprochen, daß auch im Menschenharn zuweilen Kresolverbindungen vorkommen dürften, weil die Fällungen des Destillates in manchen Fällen nicht reines Tribromphenol geliefert hatten.

Baumann[6]) fand, daß im Pferdeharn ca. 85% Parakresol enthalten sind und zwar nach einer Methode, die darauf beruht,

---

[1]) Pflügers Archiv, Bd. XII, 142 „Zur Kenntnis der phenolbildenden Subst. im Harn".

[2]) Z. f. physiol. Chem. **2**, 241 (1878/79).

[3]) Berl. Ber. **9**, 1595 (1876).

[4]) Z. f. physiol. Chem. **4**, 204 (1880).

[5]) Centralbl. d. med. Wissensch. 1876 pag. 878.

[6]) Z. f physiol. Chem. **6**, 183 (1882).

daß das Bariumsalz der Parakresolsulfosäure mit überschüssigem Baryt behandelt eine in Barytwasser unlösliche bezw. schwerlösliche Verbindung bildet, während die Bariumsalze der Sulfosäuren von Phenol und Orthokresol durch Barytwasser nicht gefällt werden.

Diese Methode gibt jedoch nur approximative Resultate und ist bloß für größere Mengen Harn anwendbar.

In den letzten Jahren wurden die Phenole fast stets als Parakresol bestimmt und berechnet.

So fand Mooser[1]) im Tagesharn mehrerer Personen ca. 0,03 g Phenole als Parakresol berechnet.

b) Methodisches.

Als erster versuchte Landolt[2]) Phenol aus menschlichem Harne zu bestimmen und zwar auf gewichtsanalytischem Wege, indem er das Destillat mit Bromwasser versetzte, den entstandenen Niederschlag abfiltrierte, bei gewöhnlicher Temperatur trocknete und ihn als Tribromphenol berechnete. Diese Bestimmung ist jedoch ungenau, da sich bei[3]) überschüssigem Bromwasser Tribromphenolbrom bildet.

Nach Baumann und Brieger[4]) soll Parakresol durch Bromwasser als Tribromkresolbrom gefällt werden und sich allmählich unter Abgabe von CO_2 zu Tribromphenol zersetzen.

Nach Rumpf[5]) besteht der Niederschlag aus Dibromparakresol und einem höher gebromten Kresol, das sich nach einiger Zeit ebenfalls unter Abspaltung von Brom in Dibromparakresol verwandelt.

Nach Wagner[6]) lagern sich mehr als 3 Atome Brom durch Behandeln mit Bromwasser überhaupt nicht an; man

[1]) Z. f. physiol. Chem. **63,** 156 (1909).

[2]) Berl. Ber. **4,** 771 (1871).

[3]) Benedikt, Lieb. Ann. **199,** 127 (1879); Werner, Bull. soc. chim. 2. F. **43,** 372 (1885).

[4]) Berl. Ber. **12,** 804 (1879).

[5]) Z. f. physiol. Chem. **16,** 220 (1892).

[6]) F. Wagner, Inaug.-Diss., Marburg 1899.

muß dann ohne Lösungsmittel das Brom in der Wärme einwirken lassen. Auch hat Wagner beim Behandeln von Parakresol mit überschüssigem Bromwasser keine CO_2-Abspaltung bemerken können.

Nach der bekannten Methode von Koppeschaar[1]) wird das Phenol mit einem Überschuß von 1 Mol. bromsaurem Alkali und 5 Mol. Bromalkali versetzt und mit konzentrierter Salzsäure angesäuert. Die Salzsäure macht die Bromsäure und den Bromwasserstoff frei und diese setzen sich dann nach der Gleichung $HBrO_3 + 5\ HBr = 3\ Br_2 + 3\ H_2O$ um.

Das Brom führt das Phenol in Tribromphenol oder in Tribromphenolbrom über. Das überschüssige Brom wird mit KJ-lösung versetzt und das freie Jod mit $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung titriert.

Wie Weinreb und Bondi[2]) gezeigt haben, bildet sich zunächst Tribromphenolbrom; erst beim Zusatz von Jodkaliumlösung bildet sich Tribromphenolkalium und 2 Atome Jod, die 2 Atomen Brom äquivalent sind, werden frei. Es werden dann endgültig auf 1 Mol. Phenol nur 6 Atome Brom verbraucht.

Die Koppeschaarsche Methode ist von Koßler und Penny[3]) nachgeprüft und auch auf eine Bestimmung des Parakresols ausgedehnt worden.

Kossler und Penny fanden beim Versuch mit p-Kresol folgendes:

Beim Versetzen der p-Kresollösung mit Bromatlösung und Salzsäure scheidet sich ein weißer voluminöser Niederschlag ab. Fügt man nach ca. $^1/_2$ Stunde Jodkaliumlösung hinzu, so löst sich der Niederschlag fast vollständig auf und man findet erheblich weniger Brom verbraucht als es der Fall sein müßte, wenn alles Parakresol zu Tribromparakresol umgewandelt wäre. Erst nach 24 Stunden ist so viel Brom gebunden als der Bildung von Tribromparakresol entspricht. Nach

---

[1]) Z. f. analyt. Chem. **15**, 233 (1876).
[2]) Monatsh. d. Chem. **6**, 506 Wien 1885.
[3]) Z f. physiol. Chem. **17**, 117 (1892).

ca. 90 Stunden hat der Bromverbrauch das Maximum erreicht und es sind jetzt pro Mol. Parakresol 4 Atome Brom gebunden.

Die Versuche mit Phenol geben jedoch sehr genaue Resultate.

Daß sich beim Behandeln von Parakresol mit Bromlauge aber Tribromparakresol bildet, hat Keppler[1]) nachgewiesen in seiner Arbeit: Über die maßanalytische Bestimmung der 3 isomeren Kresole.

Keppler führt die Bestimmung der 3 isomeren Kresole analog der Koppeschaarschen Methode mit Bromlauge aus, filtriert jedoch den entstandenen Niederschlag vor dem Zusatz der Jodkaliumlösung rasch durch Glaswolle ab und titriert mit $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung.

Er bekommt für alle 3 Kresole sehr genaue Werte und zwar als Tribromkresol berechnet.

Messinger und Vortmann[2]) titrieren das Phenol mit Jod nach folgendem Verfahren:

2—3 g Phenol werden in Natronlauge gelöst, sodaß auf 1 Mol. Phenol mindestens 3 Mol. Natronhydrat kommen. Die Lösung wird auf 500 ccm verdünnt. 10 ccm werden auf ca. 60° C erwärmt und mit $\frac{n}{10}$ Jodlösung im Überschuß versetzt. Nach dem Erkalten wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und auf 500 ccm verdünnt. 100 ccm werden abfiltriert und das überschüssige Jod mit $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert.

Die Reaktion verläuft wie folgt: Das Jod liefert mit NaOH zuerst Jodnatrium und unterjodigsaures Natron nach der Gleichung:

$$2\,NaOH + J_2 = NaOJ + NaJ + H_2O.$$

Darauf bildet das unterjodigsaure Salz mit Phenol Trijodphenol und Natronhydrat nach der Formel:

$$C_6H_5OH + 3\,NaOJ = C_6H_2J_3OH + 3\,NaOH.$$

---

[1]) Arch f. Hygiene, **18**, 51 (1893).

[2]) Berl. Ber. **22**, 2313 (1889).

Wird die Flüssigkeit nach Ablauf der Reaktion angesäuert, so liefert das nicht verbrauchte Hypojodit mit dem Jodnatrium wieder freies Jod.

Auch diese Methode ist von Kossler und Penny[1]) eingehend geprüft und haben sie nach einem etwas abgeänderten Verfahren sehr genaue konstante Resultate erzielt.

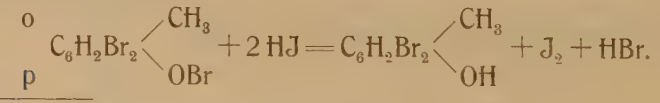
Auch auf p-Kresollösungen angewandt, haben Kossler und Penny konstante Werte bekommen.

Nach Untersuchungen von Vaubel[2]) nehmen unter gewissen Bedingungen o- und p-Kresol je 2 Atome Brom auf, m-Kresol dagegen 3 Atome Brom.

Er führt die Versuche folgendermaßen aus:

Er setzt einer wässrigen Lösung des betreffenden Körpers konzentrierte Schwefelsäure und Bromkaliumlösung in genügender Menge zu und fügt dieser Mischung soviel einer Lösung von bromsaurem Kalium von bestimmtem Gehalte zu bis eine bleibende Bromreaktion eintritt.

Merkwürdigerweise ist diese Untersuchung im Beilstein nicht aufgenommen worden. Demnach scheint beim Ortho- und Parakresol ein ähnliches Verhältnis zu bestehen wie beim Tribromphenolbrom. Auch hier wird bei einem Überschuß von Brom ein weiteres Bromatom aufgenommen, das jedoch mehr labil gebunden ist und beim Versetzen mit Jodkalium teilweise wieder abgespalten wird, eine Vermutung, die auch Ditz und Cedivoda[3]) in ihrer Arbeit „Über das Verhalten des Phenols und der isomeren Kresole gegen Brom mit Rücksicht auf deren quantitative Bestimmung in ihren Gemischen" ausgesprochen haben. Nach ihrer Ansicht träte dann folgende Reaktion bei der Einwirkung der Jodwasserstoffsäure (da in saurer Lösung) ein:



[1]) Z. f. physiol. Chem. **17**, 117 (1892).

[2]) Journ. f. prakt. Chem. 2. F. **48**, 74 (1893).

[3]) Z. f. angew. Chem. 1899, 873.

Während aber das Tribromphenolbrom bei Gegenwart von Jodkalium das 4. Bromatom vollständig abgibt, ist dies beim Dibromparakresolbrom nicht der Fall. Der diesbezügliche von Ditz und Cedivoda angestellte Versuch ergab die Abspaltung von nur $^1/_3$ des dritten Bromatoms.

Ditz und Cedivoda beschreiben eine Methode, nach welcher o- und p-Kresol je 2 Atome Brom aufnehmen, m-Kresol und Phenol dagegen 3 Atome Brom. Diese Methode ist nur anwendbar für den Fall, daß die Gesamtphenolmenge bekannt ist. Sie sei im folgenden kurz erwähnt:

Ditz und Cedivoda versetzen eine bestimmte, ihrem Gewichte nach bekannte Quantität des Phenolgemisches mit Bromlauge, fügen Salzsäure hinzu und schütteln nur eine Minute kräftig durch (zum Unterschied von der Koppeschaarschen Methode, wonach man 15 Minuten stehen läßt), versetzen dann die Mischung mit Jodkaliumlösung, lassen 1 Stunde lang stehen und titrieren das ausgeschiedene Jod mit $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung zurück.

Die Berechnung führen sie nach folgenden 2 Gleichungen aus:

$$1. \quad x + y = a \quad \text{und}$$

$$2. \quad \frac{3\,\text{Br}}{\text{Phenol}} \cdot x + \frac{2\,\text{Br}}{\text{Kresol}} \cdot y = b$$

wobei x die Menge Phenol, y die Menge o- oder p-Kresol, a die bekannte Gesamtphenolmenge und b die aufgenommene Brommenge bedeuten.

F. Russig und G. Fortmann[1]) haben nun diese Methode nachgeprüft unter genau denselben Bedingungen und mit den gleichen Lösungen, aber sehr ungenaue Werte damit erzielt.

Die Methode von Ditz und Cedivoda käme also nur in Anwendung

1. wenn die Summe des Phenolgemisches bekannt ist und
2. wenn es sich nur um eine annähernde Bestimmung der Phenole handelt.

[1]) Z. f. angew. Chem. 1901, 157.

II. Aufgabe der Arbeit.

Die Aufgabe bestand darin, eine Methode auszuarbeiten zu versuchen, um Phenol und p-Kresol getrennt im Harne zu bestimmen. Abgesehen von dem nur annähernde Werte liefernden Verfahren von Baumann (vergl. S. 10), das man kaum eine Bestimmungsmethode nennen kann, besitzen wir keine Methode, um Phenol und Parakresol im Harne zu bestimmen, obgleich eine solche für Physiologie und Pathologie von großer Bedeutung sein würde, denn infolge des Fehlens einer derartigen Methode wissen wir heute noch nicht, wie viel Phenol und Parakresol im normalen und pathologischen Harne vorhanden ist.

Es war erstens zu erwarten, daß auf dem von Baumann und Brieger angegebenen (im Beilstein neueste Auflage wiedergegebenen) Verhalten des Tribromparakresolbroms, unter Bildung von Kohlensäure in Tribromphenol überzugehen, sich eine Methode für getrennte Bestimmung von Phenol und Parakresol aufbauen ließe. Zweitens bestand die Möglichkeit, durch Untersuchungen des Verhaltens von Tribromparakresol gegen Jodkaliumlösung die Grundlage für die angestrebte Methode zu finden.

III. Eigene Untersuchungen.

A. Über den vermeintlichen Übergang von Tribromparakresolbrom in Tribromphenol.

Um zu prüfen, ob tatsächlich Tribromparakresolbrom unter Kohlensäureabspaltung in Tribromphenol übergeht, stellte ich den Körper dar.

Ca. 15 g Parakresol „Raschig" vom Erstarrungspunkt 30° C, Siedepunkt 198° C destillierte ich zunächst, löste es in der genügenden Menge H_2O auf und fügte unter beständigem Umrühren in kleineren Portionen so viel gesättigtes Bromwasser hinzu bis die Flüssigkeit stark dunkelgelb gefärbt war.

Es bildete sich zuerst eine milchige Trübung, dann schied sich ein weißer Niederschlag ab, der bei weiterem Bromwasserzusatz eine gelbe Farbe annahm.

Ich ließ den Niederschlag sich absetzen, filtrierte ihn ab und trocknete ihn über Schwefelsäure. Der Niederschlag bestand aus einem gelben Pulver, das beim Stehen im Exsikkator Bromdämpfe entwickelte.

Schmelzpunkt der wiegetrockenen Substanz 109° C.

Von der Rohsubstanz führte ich einige Brombestimmungen aus und zwar nach Carius im Bombenrohre.

1. 0,1419 g Subst.: 0,2445 g AgBr = 73,33 % Br
2. 0,0894 g „ 0,1555 g AgBr = 74,02 % Br.

Tribromkresolbrom = 75,45 % Br.

Diese beiden Brombestimmungen führte ich sofort nach dem Trocknen der Substanz aus, während die folgenden Bestimmungen 14 Tage später ausgeführt wurden und nachstehende Resultate ergaben:

3. 0,1768 g Subst.: 0,2932 g AgBr = 70,57 % Br
4. 0,2236 g „ 0,3708 g AgBr = 70,57 % Br
5. 0,1737 g „ 0,2864 g AgBr = 70,17 % Br
6. 0,1533 g „ 0,2506 g AgBr = 69,57 % Br

Tribromkresol = 69,57 % Br

7. 0,1264 g Subst.: 0,2055 g AgBr = 69,19 % Br.

Aus diesen Brombestimmungen sieht man, daß zunächst ein höher gebromtes Kresol, vermutlich Tribromkresolbrom, entsteht, welches beim Stehen Brom abgibt. Das aus Chloroform umkristallisierte Produkt bildete feine, hellgelbe Nadeln.

Nach mehrmaligem Umkristallisieren erhielt ich einen konstanten Schmelzpunkt von 139° C, jedoch begann bei bereits 125° C die Substanz zusammenzusintern.

Die Brombestimmungen nach Carius ergaben folgende Werte:

1. 0,1292 g Subst.: 0,2148 g AgBr = 70,75 % Br
2. 0,1428 g „ 0,2379 g AgBr = 70,91 % Br.

Ferner führte ich eine Brombestimmung nach Liebig mit Calciumoxyd aus. Ich erhitzte die Substanz mit CaO im einseitig zugeschmolzenen Glasrohre 2 Stunden im Verbrennungsofen. Das CaO löste ich in HNO_3 auf und fällte das Brom mit $AgNO_3$.

3. 0,0887 g Subst.: 0,1463 g AgBr = 70,19 % Br.

Eine Schmelze mit reinem Ätzkali und Kaliumnitrat in der Silberschale ausgeführt, ergab folgenden Wert:

0,0800 g Subst.: 0,1317 g AgBr = 70,06 % Br.

Das aus absolutem Alkohol umkristallisierte Produkt bildete hellgelbe Tafeln vom Smp. 90° C.

Die Brombestimmungen gaben folgende Werte:

1. 0,1536 g Subst.: 0,1828 g AgBr = 50,65 % Br
2. 0,1841 g „ 0,2245 g AgBr = 51,90 % Br
3. 0,1657 g „ 0,1988 g AgBr = 51,06 % Br
4. 0,1669 g „ 0,2033 g AgBr = 51,84 % Br.

Man sieht hieraus, daß der Bromgehalt des Rohproduktes durch Umkristallisieren aus Chloroform nicht verändert wird. Beim Behandeln mit absolutem Alkohol jedoch nimmt der Bromgehalt bedeutend ab.

Eine Abspaltung von CO_2 bei der Darstellung des Körpers konnte ich nicht bemerken.

Auch der folgende Versuch ergab keine Abspaltung von CO_2.

In einem Erlenmeyerkolben versetzte ich ca. 5,0 g frisch dargestelltes Tribromkresolbrom mit Wasser und leitete durch denselben einen trocknen kohlensäurefreien Luftstrom. In der Vorlage mit Barytwasser konnte ich auch nach längerem Durchleiten keine Kohlensäure nachweisen.

Nach Baumann und Brieger[1]) soll, wenn man Parakresol mit Bromwasser behandelt und über Nacht unter Bromwasser stehen läßt, der Bromgehalt abnehmen. Auch soll der Schmelzpunkt unter 100° C sinken.

Ich führte den Versuch auf folgende Weise aus:

Eine wässrige p-Kresollösung versetzte ich mit überschüssigem Bromwasser und ließ die Mischung einen Tag und eine Nacht unter häufigem Umschütteln stehen, filtrierte dann ab und trocknete den Niederschlag über H_2SO_4. Er bildete ein orangefarbiges Pulver und schmolz bei 138—139° C.

Die Brombestimmungen mittels Ätzkali und KNO_3 im Silbertiegel ausgeführt, ergaben folgende Werte:

1. 0,0946 g Subst.: 0,1676 g AgBr = 75,40% Br
2. 0,1041 g „ 0,1851 g AgBr = 75,67% Br
3. 0,0474 g „ 0,0838 g AgBr = 75,24% Br.

C- und H-Analyse:

0,4028 g Subst.: 0,2920 g CO_2; 0,0304 g H_2O.

Für Tribromkresolbrom:

Ber. C = 19,81% H = 0,95% Br = 75,45%
Gef. C = 19,77% H = 0,85% Br = 75,44%.

[1]) Berl. Ber. **12**, 804 (1879).

Aus dieser Analyse geht deutlich hervor, daß der Bromgehalt nicht geringer wird und daß auch der Schmelzpunkt nicht unter 100° C sinkt.

Allerdings verliert auch dieser Körper beim Stehen an der Luft Brom und die Farbe geht in hellbraun über. Nach 14 Tagen war der Schmelzpunkt auf 106° C gesunken.

Die Brombestimmung ergab folgenden Wert:

0,2550 g Subst.: 0,4141 g AgBr = 69,11 % Br.

Nach Baumann[1]) soll ferner das als Tribromkresolbrom gefällte Produkt besonders beim Erwärmen auf 30° C in Kohlensäure und Tribromphenol zerlegt werden.

Ich versetzte eine wässrige Lösung mit überschüssigem Bromwasser und erwärmte auf dem Wasserbade eine Stunde lang auf 30° C. Dann filtrierte ich den Niederschlag ab und trocknete ihn über Schwefelsäure.

Der Niederschlag bestand aus braungelben Blättchen, die bei 139° C schmolzen.

Die Brombestimmungen ergaben folgende Resultate:

1. 0,0482 g Subst.: 0,0861 g AgBr = 76,02 % Br
2. 0,1155 g Subst.: 0,2053 g AgBr = 75,64 % Br.

C- und H-Bestimmung:

0,0986 g Subst.: 0,0729 g CO_2; 0,0078 g H_2O.

Für Tribromkresolbrom:

Ber. C = 19,81 % H = 0,95 % Br = 75,45 %
Gef. C = 20,16 % H = 0,88 % Br = 75,83 %.

Auch hier konnte beim Erwärmen keine Kohlensäureentwicklung wahrgenommen werden und die Analyse beweist auch, daß sich kein Tribromphenol gebildet hat.

Nach Werner[2]) soll beim Behandeln von Parakresol mit großem Überschuß von Bromwasser Bromoxytribromphenol

[1]) Berl. Ber. **12**, 804 (1879).
[2]) Bull. soc. chim. 2. Aufl. **46**, 275 (1886).

entstehen, was er durch eine Brombestimmung zu beweisen sucht. Einen Schmelzpunkt gibt er nicht an.

In allen meinen Versuchen konnte keine Abspaltung von Kohlensäure und auch kein Übergang in Tribromphenol konstatiert werden, wie dies auch schon Rumpf[1]) für ausgeschlossen erklärt hatte.

Somit war der erste Teil der Aufgabe der Arbeit, auf diese Abspaltung hin eine Methode auszuarbeiten, gegenstandslos geworden und ich wandte mich dem zweiten Teile zu, das Verhalten von Jodkaliumlösung gegen Tribromparakresol zu untersuchen.

B. Über das Verhalten von Jodkaliumlösung gegen Tribromparakresol.

1. Versuche nach der Koppeschaarschen Methode.

Keppler[2]) hat bei seinen Kresoluntersuchungen ohne zu filtrieren analog dem Koppeschaarschen Verfahren stets ungenaue Resultate erhalten, da das dritte Bromatom auf Zusatz von Jodkalium nur teilweise abgegeben wurde.

Ein diesbezüglicher von Ditz und Cedivoda[3]) angestellter Versuch ergab die Abspaltung von nur $^1/_3$ des dritten Bromatoms.

Um zu sehen, wie weit die Bromabgabe vor sich geht, führte ich zunächst mehrere Titrationen mit Parakresollösung aus.

3,0245 g in ein Wägegläschen frisch destilliertes Parakresol „Raschig", Erstarrungspunkt 30° C und Siedepunkt 198° C löste ich in Wasser und füllte auf ein Liter auf.

Versuch I.

10 ccm dieser Parakresollösung versetzte ich mit 100 ccm einer Kaliumbromidbromatlösung (der Titer derselben in 100 ccm entspricht 0,2380 g freiem Brom) und fügte 5 ccm konzen-

[1]) Z. f. physiol. Chem. **16**, 220 (1892).
[2]) Arch. f. Hygiene **18**, 51 (1893).
[3]) Z. f. angew. Chem. 1899, 873.

trierte Schwefelsäure zu. Nach guter Durchmischung ließ ich 15 Minuten stehen, schüttelte nochmals kräftig durch, fügte 15 ccm 5 %ige Jodkaliumlösung zu und titrierte das ausgeschiedene Jod mit $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung. — Die Berechnungen wurden nach der Internationalen Atomgewichtstabelle für das Jahr 1910: Br = 79,92; C = 12,00; H = 1,008; O = 16,00 ausgeführt.

Verbraucht 14,70 ccm $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung.

$$\frac{14{,}70 \cdot 0{,}007992}{0{,}11748}$$

0,2380 Titer
0,1175 freies Brom
0,1205 gebund. Brom.

In der Annahme, daß 3 Atome Brom gebunden worden sind, verhalten sich

$$479{,}52 : 108{,}06 = 0{,}1205 : x. \quad x = 0{,}0272 \text{ g.}$$

Parakresol: Ber. 0,0302 g; gef. 0,0272 g.

Auf 2 Atome Brom berechnet, ergibt sich folgende Gleichung:

$$319{,}68 : 108{,}06 = 0{,}1205\, x. \quad x = 0{,}0407 \text{ g.}$$

Parakresol: Ber. 0,0302 g; gef. 0,0407 g.

Versuch II.

Verbraucht 15,00 ccm $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung.
Als Tribromparakresol berechnet =

Parakresol: Gef. 0,0266 g.

Versuch III.

Verbraucht 14,50 ccm $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung.

Parakresol: Gef. 0,0275 g.

Versuch IV.

Verbraucht 15,10 ccm $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung.

Parakresol: Gef. 0,0264 g.

Dieselben Versuche führte ich analog des Koppeschaarschen Verfahrens mit 25 %iger Salzsäure aus, um zu sehen, ob die Säure von Einfluß auf die Bromabspaltung ist.

Versuch I.

10 ccm Parakresollösung, 100 ccm Bromlauge (Titer = 0,2380) und 10 ccm 25 %iger Salzsäure ließ ich nach guter Durchmischung 15 Minuten stehen, schüttelte dann kräftig durch, fügte 15 ccm 5 %ige Jodkaliumlösung zu und titrierte.

Verbraucht 16,80 ccm $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung.

$16{,}80 \cdot 0{,}007992 = 0{,}13426$ | 0,2380 Titer − 0,1343 = 0,1037 gebund. Brom.

$$479{,}52 : 108{,}06 = 0{,}1037 : x.$$

Als Tribromparakresol berechnet =

Parakresol: Ber. 0,0302 g; gef. 0,0234 g.

Als Dibromparakresol berechnet =

Parakresol: Ber. 0,0302 g; gef. 0,0351 g.

Versuch II.

Verbraucht 16,70 ccm $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung.

Als Tribromparakresol berechnet =

Parakresol: Gef. 0,0236 g.

Versuch III.

Verbraucht 16,40 ccm $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung.

Parakresol: Gef. 0,0241 g.

Versuch IV.

Verbraucht 16,70 ccm $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung.

Parakresol: Gef. 0,0236 g.

Bei allen diesen Versuchen bläut die Flüssigkeit nach einiger Zeit nach, jedoch ist die weitere Bromabspaltung eine sehr langsame, wie der folgende Versuch zeigt.

Bei letztem Versuche I bis zur ersten Entfärbung 16,80 ccm $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung verbraucht. Nach ungefähr 10 Minuten begann die Flüssigkeit sich zu bläuen und nach 1 Stunde wurde das Nachgebläute mit 0,4 ccm zurücktitriert.

Verbraucht 17,20 ccm $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung.

Parakresol: Gef. 0,0227 g.

Nach 24 Stunden wurde das Nachgebläute mit 0,15 ccm $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfat zurücktitriert.

Verbraucht 17,35 ccm $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung.

Parakresol: Gef. 0,0224 g.

Als Dibromparakresol berechnet =

Parakresol: Ber. 0,0302 g; gef. 0,0336 g.

Man sieht hieraus, daß die Bromabspaltung langsam fortschreitet.

Vergleicht man die Resultate untereinander, so scheint die Salzsäure eine leichtere Bromabspaltung zu bewirken als die Schwefelsäure.

2. Methode von Ditz und Cedivoda.

Nach der Methode von Ditz und Cedivoda[1]) sollen Parakresol 2 Atome Brom und Phenol 3 Atome Brom aufnehmen.

Ich führte nach dieser Methode unter genauer Beobachtung der vorgeschriebenen Bedingungen Versuche aus, zunächst mit einfachen Lösungen und dann mit Gemischen.

Versuch I.

10 ccm Parakresollösung (im l 2,05 g enthaltend), 70 ccm Bromlauge (Titer 0,3318) und 10 ccm Salzsäure (1:1) schüttelte ich eine Minute, fügte 20 ccm 5%ige Jodkaliumlösung zu, ließ 1 Stunde stehen und titrierte mit $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung.

Verbraucht 34,06 ccm $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung.

$$\frac{34{,}06 \cdot 0{,}007992}{0{,}27220} \qquad \begin{array}{l} 0{,}3318 \text{ Titer} \\ \underline{0{,}2722} \\ 0{,}0596 \text{ geb. Brom.} \end{array}$$

[1]) Z. f. angew. Chem. 1899, 873.

Als Dibromparakresol berechnet, verhalten sich

$319{,}68 : 108{,}06 = 0{,}0596 : x. \quad x = 0{,}02017$ g.

Parakresol: Ber. 0,0205 g; gef. 0,0202 g.

Versuche mit Phenollösung.

3,795 g frisch destilliertes Phenol „Kahlbaum", Siedepunkt 183° C, löste ich in Wasser und füllte auf 1 l auf.

10 ccm dieser Lösung, 50 ccm Bromlauge (Titer = 0,3520) und 10 ccm Salzsäure (1 : 1) schüttelte ich eine Minute, fügte 20 ccm 5% ige Jodkaliumlösung zu, ließ 1 Stunde stehen und titrierte.

Verbraucht 20,90 ccm $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung.

$$\frac{20{,}90 \cdot 0{,}007992}{0{,}16703} \qquad \begin{array}{l} 0{,}3520 \text{ Titer} \\ \underline{0{,}1670} \\ 0{,}1850 \text{ geb. Brom.} \end{array}$$

Als Tribromphenol berechnet, verhalten sich

$479{,}52 : 94{,}05 = 0{,}1850 : x. \quad x = 0{,}03629$ g.

Phenol: Ber. 0,0380 g; gef. 0,0363 g.

Versuch II.

20 ccm Phenollösung, 70 ccm Bromlauge (Titer = 0,4928) und 10 ccm Salzsäure (1 : 1) schüttelte ich 1 Minute kräftig, fügte 20 ccm 5% ige Jodkaliumlösung zu, ließ 1 Stunde stehen und titrierte.

Verbraucht 15,30 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$$\frac{15{,}30 \cdot 0{,}007992}{0{,}12227} \qquad \begin{array}{l} 0{,}4928 \text{ Titer} \\ \underline{0{,}1223} \\ 0{,}3705 \text{ geb. Brom.} \end{array}$$

$479{,}52 : 94{,}05 = 0{,}3705 : x. \quad x = 0{,}07267$ g.

Phenol: Ber. 0,0759 g; gef. 0,0727 g.

Versuche mit Phenolgemischen.

Versuch I.

10 ccm Phenollösung, 10 ccm Parakresollösung, 50 ccm Bromlauge und 10 ccm Salzsäure (1 : 1) schüttelte ich eine Minute kräftig, fügte 20 ccm 5%ige Jodkaliumlösung zu, ließ 1 Stunde stehen und titrierte.

Verbraucht 13,50 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$$\frac{13{,}50 \cdot 0{,}007992}{0{,}10789} \qquad \begin{array}{r} 0{,}3520 \text{ Titer} \\ 0{,}1079 \\ \hline 0{,}2441 \text{ geb. Brom.} \end{array}$$

Bezeichnet man mit x die Menge Phenol, mit y die Menge Parakresol, mit a die Gesamtphenolmenge und mit b die aufgenommene Brommenge, so gelten die beiden Gleichungen:

1. $x + y = a$ und

2. $\frac{3\ \text{Br}}{\text{Phenol}}\, x + \frac{2\ \text{Br}}{\text{Parakresol}}\, y = b.$

Setzt man nun in die Gleichung 2 die Werte für die Atom- bezw. Molekulargewichte ein, so erhält man die Gleichung

$$2{,}5493\, x + 1{,}4792\, y = b.$$

In diese Gleichung der aus der Gleichung 1 berechnete Wert für $x = a - y$ eingesetzt, ergibt sich, daß

$$y = \frac{2{,}5493\, a - b}{2{,}5493 - 1{,}4792} =$$

$$\frac{2{,}5493\, a - b}{1{,}0701} =$$

$$\frac{2{,}5493 \cdot 0{,}05845 - 0{,}12205}{1{,}0701} =$$

$$y = 0{,}02519.$$

Parakresol: Ber. 0,0205 g
Gef. 0,0252 g
Differenz + 0,0047 g

$$x = a - y = 0{,}05845 - 0{,}02519 = 0{,}03326$$

Phenol: Ber. 0,0380 g
Gef. 0,0333 g
Differenz — 0,0047 g

II. Gemisch.

20 ccm Parakresollösung, 10 ccm Phenollösung, 55 ccm Bromlauge (Titer = 0,3872) und 10 ccm Salzsäure (1 : 1) schüttelte ich 1 Minute kräftig, fügte 20 ccm 5 %ige Jodkaliumlösung zu, ließ 1 Stunde stehen und titrierte.

Verbraucht 12,30 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$$\frac{12{,}30 \cdot 0{,}007992}{0{,}09830} \qquad \begin{array}{r} 0{,}3872 \text{ Titer} \\ 0{,}0983 \\ \hline 0{,}2889 \text{ geb. Brom.} \end{array}$$

Die Werte eingesetzt, ergibt

$$y = \frac{2{,}5493 \cdot 0{,}07895 - 0{,}14445}{0{,}10701} = 0{,}05307$$

Parakresol: Ber. 0,0410 g
Gef. 0,0531 g
Differenz + 0,0121 g

Phenol: Ber. 0,0380 g
Gef. 0,0259 g
Differenz — 0,0121 g

III. Gemisch wie Gemisch II.

Verbraucht 11,50 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$$\frac{11{,}50 \cdot 0{,}007992}{0{,}09190} \qquad \begin{array}{r} 0{,}3872 \text{ Titer} \\ 0{,}0919 \\ \hline 0{,}2953 \text{ geb. Brom.} \end{array}$$

Die Werte eingesetzt, ergibt

$$y = \frac{2{,}5493 \cdot 0{,}07895 - 0{,}14765}{0{,}10701} = 0{,}05010.$$

Parakresol: Ber. 0,0410 g
Gef. 0,0501 g
Differenz + 0,0091 g

Phenol: Ber. 0,0380 g
Gef. 0,0289 g
Differenz — 0,0091 g.

Man sieht hieraus, daß diese Methode nur sehr ungenaue Resultate liefert, wie sie auch schon F. Russig und G. Vortmann[1]) gefunden haben, und für eine quantitative Bestimmung kaum angewandt werden dürfte. Für die Bestimmung des Phenols und Parakresols im Harn kommt sie aber gar nicht in Betracht, da hier die Gesamtmenge von Phenol und Parakresol nicht bekannt ist.

Da jedoch, wie später gezeigt werden wird (S. 55), eine Möglichkeit vorhanden ist, durch Modifikation der Kepplerschen Methode die Phenole zu bestimmen, auch ohne daß die Gesamtmenge derselben bekannt ist, wenn es gelänge, das Tribromparakresol durch Jodkalium quantitativ in Dibromparakresol überzuführen, so wurde jetzt dieses Ziel zu erstreben versucht.

3. Versuche mit längerem Erhitzen nach Jodkaliumzusatz.

In der Annahme, daß beim Erhitzen die Bromabspaltung schneller vor sich gehen würde, führte ich nachstehende Versuche durch:

Versuch I.

10 ccm Parakresollösung (3,02 g im l) versetzte ich in einer mit Glasstöpsel versehenen Enghalsflasche mit 100 ccm Bromlauge (Titer = 0,2360) und 10 ccm 25 %iger Salzsäure, ließ unter öfterem Schütteln 15 Minuten stehen, fügte 20 ccm 5 %ige KJ-Lösung zu, band den Stopfen fest zu und erwärmte die Flasche ½ Stunde auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten titrierte ich.

[1]) Z. f. angew. Chem. 1901, 157.

Verbraucht 17,30 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$\frac{17{,}30 \cdot 0{,}007992}{0{,}13826}$ 0,2360 Titer

0,1383

0,0977 geb. Brom.

$479{,}52 : 108{,}06 = 0{,}0977 : x.$

Parakresol: Ber. 0,0302 g; gef. 0,0220 g.

Als Dibromparakresol berechnet =

Parakresol: Ber. 0,0302 g; gef. 0,0330.

Versuch II wie I.

Verbraucht 16,85 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

Parakresol: Ber. 0,0302 g; gef. 0,0228 g.

Versuch III wie I.

jedoch 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt.

Verbraucht 17,05 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

Parakresol: Ber. 0,0302 g; gef. 0,0225 g.

Versuch IV wie I.

jedoch $1^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt.

Verbraucht 17,00 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

Parakresol: Ber. 0,0302 g; gef. 0,0226 g.

Versuche mit mehrstündigem Erhitzen.

10 ccm Parakresollösung versetzte ich in einer dickwandigen mit Glasstopfen versehenen Enghalsflasche mit 100 ccm Bromlauge (Titer = 0,2360) und 10 ccm konzentrierter 25 %iger Salzsäure, ließ unter öfterem Schütteln 15 Minuten stehen, fügte 20 ccm 5 %ige KJ-Lösung hinzu, band die Flasche fest zu und erwärmte im Wasserbade. Die Flasche ließ ich 2 Stunden in siedendem Wasser stehen.

Nach dem Erkalten titrierte ich das ausgeschiedene Jod mit $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

Verbraucht 15,92 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$$\frac{15{,}92 \cdot 0{,}007992}{0{,}12723} \qquad \begin{array}{r} 0{,}2360 \text{ Titer} \\ 0{,}1272 \\ \hline 0{,}1088 \text{ geb. Brom.} \end{array}$$

$$479{,}52 : 108{,}06 = 0{,}1088 : x.$$

Parakresol: Ber. 0,0302 g; gef. 0,0245 g.

Versuch II.

Verbraucht 14,40 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

Parakresol: Ber. 0,0302 g; gef. 0,0272 g.

Versuch III.

Verbraucht 14,7 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

Parakresol: Ber. 0,0302 g; gef. 0,0261 g.

Dieselben Versuche wurden mit vierstündigem Erhitzen durchgeführt.

Versuch I.

Verbraucht 15,20 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$$\frac{15{,}20 \cdot 0{,}007992}{0{,}12148} \qquad \begin{array}{r} 0{,}2360 \text{ Titer} \\ 0{,}1215 \\ \hline 0{,}1145 \text{ geb. Brom.} \end{array}$$

$$479{,}52 : 108{,}06 = 0{,}1145 : x.$$

Parakresol: Ber. 0,0302 g: gef. 0,0258 g.

Versuch II.

Verbraucht 15,70 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

Parakresol: Ber. 0,0302 g; gef. 0,0249 g.

Versuch III.

Verbraucht 16,15 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

Parakresol: Ber. 0,0302 g; gef. 0,0241 g.

Dieselben Versuche mit konzentrierter Schwefelsäure ausgeführt, ergaben folgende Resultate:

Versuch I.

10 ccm Parakresollösung (3,02 g im l) wurden mit 100 ccm Bromlauge (Titer 0,2360) und 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Nach 15 Minuten wurden 20 ccm 5%ige Jodkaliumlösung zugefügt, die Flasche fest zugebunden und $^1/_2$ Stunde im Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten titriert.

Verbraucht 14,20 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$14{,}20 \cdot 0{,}007992 = 0{,}11348$

0,2360 Titer
0,1135
0,1225 geb. Brom.

$479{,}52 : 108{,}06 = 0{,}1225 : x.$

Parakresol: Ber. 0,0302 g; gef. 0,0276 g.

Versuch II.

Verbraucht 14,40 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

Parakresol: Ber. 0,0302 g; gef. 0,0272 g.

Dieselben Versuche mit mehrstündigem Erhitzen.

Versuch I.

10 ccm Parakresollösung, 100 ccm Bromlauge und 5 ccm konzentrierte Schwefelsäure wurden nach 15 Minuten mit 20 ccm 5%iger Jodkaliumlösung versetzt, die Flasche fest zugebunden und 2 Stunden im siedenden Wasser stehen gelassen. Nach dem Erkalten titriert.

Verbraucht 14,80 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$14{,}80 \cdot 0{,}007992 = 0{,}11828$

0,2360 Titer
0,1183
0,1177 geb. Brom.

$479{,}52 : 108{,}06 \quad 0{,}1177 : x.$

Parakresol: Ber. 0,0302 g; gef. 0,0265 g.

Versuch II.

Verbraucht 15,15 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

Parakresol: Ber. 0,0302 g; gef. 0,0259 g.

Versuche mit vierstündigem Erhitzen.

Versuch I.

Verbraucht 15,30 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

Parakresol: Ber. 0,0302 g; gef. 0,0256 g.

Versuch II.

Verbraucht 16,65 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

Parakresol: Ber. 0,0302 g; gef. 0,0232 g.

Versuch III.

Verbraucht 14,00 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

Parakresol: Ber. 0,0302 g; gef. 0,0280 g.

Es wurde weder beim Erwärmen noch bei längerem Erhitzen eine vollständige Bromabspaltung erzielt, auch wurden keine annähernd konstanten Resultate erhalten.

Es mag noch erwähnt sein, daß bei Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure die Flüssigkeit nach dem Titrieren gelb gefärbt war, während sie bei Zusatz von konzentrierter Salzsäure vollständig farblos war.

Es wurde nun versucht, durch Zusatz geringerer Menge Bromlauge und mehrstündiges Erhitzen eine vollständige Bromabspaltung zu erreichen.

4. Versuche mit geringerer Menge Bromlauge und mehrstündigem Erhitzen.

Versuch I.

10 ccm Parakresollösung (3,02 g im l) wurden mit 10 ccm 25 %iger Salzsäure und so viel Bromlauge versetzt, bis die Flüssigkeit gelb gefärbt war und der Niederschlag sich beim Schütteln zusammenballte. Nach 15 Minuten wurden 20 ccm 5 %iger Jodkaliumlösung zugefügt, fest verschlossen und 4 Stunden im Wasserbade erhitzt.

Nach dem Erkalten titriert.

Angewandte Bromlauge = 66 ccm.

Titer der Bromlauge 100 ccm = 0,2360.

Verbraucht 7,20 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$$\frac{7{,}20 \cdot 0{,}007992}{0{,}05754} \qquad \begin{array}{r} 0{,}1557 \text{ Titer} \\ \underline{0{,}0575} \\ 0{,}0982 \text{ geb. Brom.} \end{array}$$

$$479{,}52 : 108{,}06 = 0{,}0982 : x.$$

Parakresol: Ber. 0,0302 g; gef. 0,0221 g.

Als Dibromparakresol berechnet =

Parakresol: Ber. 0,0302 g; gef. 0.0332 g.

Versuch II.

Angewandte Bromlauge: 65 ccm.

Verbraucht 6,98 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

Parakresol: Ber. 0,0302 g; gef. 0,0219 g.

Versuch III.

Angewandte Bromlauge: 60 ccm.

Verbraucht 5,17 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

Parakresol: Ber. 0,0302 g; gef. 0,0225 g.

Versuch IV.

Angewandte Bromlauge: 62 ccm.

Verbraucht 5,93 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

Parakresol: Ber. 0,0302 g; gef. 0,0222 g.

Nach dieser Anordnung wurden zwar gute konstante Resultate erreicht, aber eine vollständige Bromabspaltung gelang trotz des geringeren Zusatzes von Bromlauge nicht.

5. Versuche in der Kälte nach Jodkaliumzusatz.

Versuch I.

10 ccm Parakresollösung (4,790 g im l) versetzte ich mit 100 ccm Bromlauge (Titer = 0,2400) und 10 ccm konzentrierter 25%iger Salzsäure, schüttelte gut und ließ die Mischung 15 Minuten in Eiswasser stehen. Fügte darnach 20 ccm 5%ige eisgekühlte Jodkaliumlösung zu und titrierte sofort nach kräftigem Schütteln.

Verbraucht 8,60 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$$\frac{8{,}60 \cdot 0{,}007992}{0{,}06873} \qquad \frac{0{,}2400 \text{ Titer}}{0{,}0687}$$

0,1713 geb. Brom.

$$479{,}52 : 108{,}06 = 0{,}1713 : x.$$

Parakresol: Ber. 0,0479 g; gef. 0,0386 g

als Tribromparakresol berechnet.

Als Dibromparakresol erhält man folgenden Wert:

Parakresol: Gef. 0,0579 g.

Versuch II wie I.

Verbraucht 8,20 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

Parakresol: Ber. 0,0479 g; gef. 0,0393 g.

Als Dibromparakresol berechnet:

Parakresol: Gef. 0,0589 g.

Versuch III.

Verbraucht 8,15 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

Parakresol: Ber. 0,0479 g; gef. 0,0394 g.

Versuch IV.

Verbraucht 8,25 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

Parakresol: Gef. 0,0392 g

Versuch V.

Verbraucht 8,00 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

Parakresol: Gef. 0,0397 g.

Versuche in der Kälte nach folgender Anordnung.

Versuch I.

10 ccm Parakresollösung (4,790 g im l enthaltend) versetzte ich mit 100 ccm Bromlauge (Titer = 0,2400) und 10 ccm konzentrierter 25 %iger Salzsäure. Ließ die Mischung 15 Minuten bei Zimmertemperatur stehen, schüttelte kräftig durch und

fügte 10 ccm 5 %ige Jodkaliumlösung zu, ließ die Mischung darnach 15 Minuten in Eiswasser stehen und titrierte sofort.

Verbraucht 9,15 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$$\frac{9{,}15 \cdot 0{,}007992}{0{,}073126} \qquad \begin{array}{r} 0{,}2400 \text{ Titer} \\ 0{,}0731 \\ \hline 0{,}1669 \text{ geb. Brom.} \end{array}$$

$$479{,}52 : 108{,}06 = 0{,}1669 : x.$$

Parakresol: Ber. 0,0479 g; gef. 0,0376 g.

Als Dibromparakresol berechnet:

Parakresol: Gef. 0,0564 g.

Versuch II wie I.

Verbraucht 9,10 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

Parakresol: Ber. 0,0479 g; gef. 0,0377 g.

Versuch III.

Verbraucht 9,20 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

Parakresol: Gef. 0,0375 g.

Versuch IV.

Verbraucht 9,10 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

Parakresol: Gef. 0,0377 g.

Durch diese Versuche wurde bewiesen, daß die Kälte einen ungünstigen Einfluß ausübt und daß die Bromabspaltung wesentlich langsamer vor sich geht.

Es wurde nun durch einen höheren Zusatz von 25 %iger Salzsäure eine vollständige Bromabspaltung zu erreichen versucht.

6. Versuche mit größerer Menge 25 %iger Salzsäure.

Versuch I.

10 ccm Parakresollösung (4,790 g im l) wurden mit 100 ccm Bromlauge (Titer = 0,2390) und 40 ccm 25 %iger Salzsäure versetzt, nach guter Durschmischung 15 Minuten stehen gelassen, 20 ccm 5 %ige Jodkaliumlösung zugefügt und titriert.

Verbraucht 9,50 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$$\frac{9{,}50 \cdot 0{,}007992}{0{,}07592} \qquad \frac{0{,}2390 \text{ Titer}}{0{,}0759}$$

0,1631 geb. Brom.

$$479{,}52 : 108{,}06 = 0{,}1631 : x.$$

Parakresol: Ber. 0,0479 g; gef. 0,0368 g.

Als Dibromparakresol berechnet =

Parakresol: Gef. 0,0551.

Versuch II.

Verbraucht 9,55 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

Parakresol: Gef. 0,0367 g.

Versuch III.

Verbraucht 9,80 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

Parakresol: Gef. 0,0362 g.

Bei diesen Versuchen trat verhältnismäßig rasch eine Nachbläuung ein. Nach 24 Stunden wurden bis zur Entfärbung im Durchschnitt 0,60 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung verbraucht. Der erhöhte Salzsäurezusatz hatte aber keinen bemerkenswerten Einfluß auf die Bromabspaltung ausgeübt.

Es wurden jetzt Versuche mit längerem Stehenlassen nach Jodkaliumzusatz ausgeführt.

7. Versuche mit längerem Stehen nach Jodkaliumzusatz.

Versuch I.

10 ccm Parakresollösung wurden mit 100 ccm Bromlauge (Titer = 0,2390) und 10 ccm 25 %iger Salzsäure versetzt. Nach 15 Minuten wurden 20 ccm 5 %ige Jodkaliumlösung zugefügt und die Mischung unter öfterem Schütteln 15 Minuten stehen gelassen und darauf titriert.

Verbraucht 9,65 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$$\frac{9{,}65 \cdot 0{,}007992}{0{,}07712} \cdot \frac{0{,}2390 \text{ Titer}}{0{,}0771}$$

0,1619 geb. Brom.

$$479{,}52 : 108{,}06 = 0{,}1619 : x.$$

Parakresol: Ber. 0,0479 g; gef. 0,0365.

Als Dibromparakresol berechnet =

Parakresol: Gef. 0,0547 g.

Versuch II.

Verbraucht 9,40 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

Parakresol: Gef. 0,0369 g.

Versuch III.

Verbraucht 9,30 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

Parakresol: Ber. 0,0479 g; gef. 0,0371g.

Versuch IV.

Nach Jodkaliumzusatz 30 Minuten stehen gelassen.

Titer der Bromlauge: 0,2400.

Verbraucht 9,75 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

Parakresol: Ber. 0,0479 g; gef. 0,0365 g.

Versuch V.

Verbraucht 9,30 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

Parakresol: Ber. 0,0479 g; gef. 0,0373 g.

Versuch VI.

Nach Jodkaliumzusatz 60 Minuten stehen gelassen.

Verbraucht 9,55 ccm $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung.

Parakresol: Ber. 0,0479 g; gef. 0,0369 g.

Versuch VII.

Nach Jodkaliumzusatz 1 Stunde stehen gelassen.

Verbraucht 9,63 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

Parakresol: Ber. 0,0479 g; gef. 0,0367 g.

Versuch VIII.

Nach Jodkaliumzusatz 2 Stunden stehen gelassen.

Verbraucht 9,55 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

Parakresol: Ber. 0,0479 g; gef. 0,0369 g.

Die Versuche führten zu keinem befriedigenden Resultate. Es fand keine merklich größere Bromabspaltung statt.

8. Untersuchung des im Jodkalium löslichen und unlöslichen Teiles von Tribromparakresol.

Bei allen diesen Versuchen löste sich der entstandene weiße, flockige Niederschlag nach Zusatz von Jodkalium, wie schon erwähnt, bis auf einen verhältnismäßig geringen Rest auf, wie es auch schon Kossler und Penny[1]) und Keppler[2]) gefunden haben.

Da dieser Rückstand Tribromparakresol, eine neue Verbindung oder aber eine Verunreinigung des Parakresols sein konnte, so stellte ich zur näheren Untersuchung eine größere Menge desselben dar.

5 g Parakresol „Raschig" löste ich in einem Liter destilliertem Wasser, fügte 10 l Bromlauge (0,834 g $KBrO_3$ und 2,97 g KBr im l) und 1 l konzentrierte Salzsäure hinzu. Nach 15 Minuten langem Stehen fügte ich 1 l 5%ige Jodkaliumlösung zu, schüttelte kräftig durch, filtrierte den Niederschlag ab und trocknete ihn über Schwefelsäure.

Der Körper hatte zunächst eine dunkelrotbraune Farbe, die von adsorbiertem Jod herrührte. Nach 12 stündigem Stehen im Exsikkator hatte sich fast alles Jod auf der unteren Außenseite der Glasschale in schönen Kristallen angesetzt und die Farbe des Körpers war ins Hellrötliche übergegangen.

Er löste sich leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Ligroin, Benzol und Eisessig. Aus Eisessig umkristallisiert, bildete er weiße Nadeln, die bei 142° C konstant schmolzen.

---

[1]) Z. f. physiol. Chem. **17**, 117 (1893).

[2]) Arch. f. Hygiene **18**, 51 (1893).

Aus Chloroform kristallisierten feine hellgelbe Nadeln aus. Schmelzpunkt betrug erst 126° C, nach mehrmaligem Umkristallisieren war er konstant 139° C.

Den aus Chloroform umkristallisierten Körper analysierte ich.

Die Brombestimmungen im Silbertiegel mit Ätzkali geschmolzen ergaben folgende Werte:

1. 0,0934 g Subst.: 0,1544 g AgBr = 70,35 % Br
2. 0,1023 g „ 0,1673 g AgBr = 69,60 % Br
3. 0,1557 g „ 0,2574 g AgBr = 70,35 % Br
4. 0,1287 g „ 0,2106 g AgBr = 69,65 % Br.

Im Mittel = 69,98 % Br.

Tribromparakresol verlangt 69,57 % Br.

Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung ergab folgendes:

0,1778 g Subst.: 0,1601 g CO_2; 0,0263 g H_2O.

Die Kohlenstoffbestimmung wurde mit vorgelegtem Bleichromat und Silberspirale ausgeführt.

Gef. Werte:	Für Tribromparakresol berechnet:
H = 1,65 %	1,46 %
C = 24,56 %	24,35 %
Br = 69,98 %	69,57 %

Nach dieser Analyse darf man den in Jodkalium unlöslichen Rückstand als Tribromkresol ansprechen.

Die vom unlöslichen Rückstand abfiltrierte Flüssigkeit extrahierte ich mit der genügenden Menge Äther und destillierte denselben ab. Den Rückstand erwärmte ich auf dem Wasserbade, bis alles freies Jod entwichen war und kristallisierte ihn aus Chloroform um. Es schieden sich weiße, glänzende Nadeln ab, die bei 49° C schmolzen.

Brombestimmung:

0,1950 g Subst.: 0,2733 g AgBr; 59,65 % Br.

Dibromparakresol = 60,12 % Br.

Der gefundene Schmelzpunkt stimmt mit dem von Werner[1]) für Dibromparakresol angegebenen überein. Werner fand ebenfalls 48°—49° C.

Hieraus geht deutlich hervor, daß durch Jodkalium das Tribromparakresol unter Bromabspaltung in Dibromparakresol übergeführt wird.

Auf diese Tatsache hin führte ich Titrationen von Parakresol mit größerem Jodkaliumzusatz aus.

9. Versuche mit größerem Jodkaliumzusatz.

Versuch I.

10 ccm Parakresollösung (4,79 g im l), 100 ccm Bromlauge (Titer = 0,2400) und 10 ccm 25 %ige Salzsäure wurden nach gutem Durchmischen 15 Minuten stehen gelassen, darnach mit 1 g festem Jodkalium versetzt, mehrere Male kräftig durchgeschüttelt und titriert.

Verbraucht 10,10 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$$\frac{10{,}10 \cdot 0{,}007992}{0{,}08071} \qquad \begin{array}{r} 0{,}2400 \text{ Titer} \\ 0{,}0807 \\ \hline 0{,}1593 \text{ geb. Brom.} \end{array}$$

$$479{,}52 : 108{,}06 = 0{,}1593 : x.$$

Parakresol: Ber. 0,0479 g; gef. 0,0359 g.

Als Dibromparakresol berechnet =

Parakresol: Gef. 0,0538 g.

Der Niederschlag löste sich in diesem Falle bis auf einen geringen Rest auf.

Versuch II.

3 g festes Jodkalium zugefügt.

Verbraucht 10,85 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

Parakresol: Gef. 0,0368 g.

Als Dibromparakresol berechnet =

Parakresol: Gef. 0,0552 g.

---

[1]) Werner, Bull. soc. chim. II. Aufl. **46**, 275 (1886).

Versuch III wie II.

Verbraucht 10,60 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

Parakresol: Gef. 0,0350 g.

Versuch IV.

5 g Jodkalium in Substanz zugefügt.

Verbraucht 11,75 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

Parakresol: Gef. 0,0329 g.

Als Dibromparakresol berechnet =

Parakresol: Ber. 0,0479 g; gef. 0,0494 g.

Nach 24 Stunden das Nachgebläute mit 0,70 ccm zurücktitriert.

Verbraucht 12,45 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

Parakresol: Gef. 0,0317 g.

Als Dibromparakresol berechnet =

Parakresol: Ber. 0,0479 g; Gef 0,0475 g.

Versuch V wie IV.

Verbraucht 11,10 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

Parakresol: Gef. 0,0341 g.

Nach 24 Stunden das Nachgebläute mit 0,85 ccm zurücktitriert.

Verbraucht 11,95 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

Parakresol: Gef. 0,0326 g.

Als Dibromparakresol berechnet =

Parakresol: Gef. 0,0489 g.

Titrationsversuche nach Zusatz von 20 %iger Jodkaliumlösung.

Versuch I.

10 ccm Parakresollösung (4,79 g im l) wurden mit 100 ccm Bromlauge (0,2390) und 10 ccm 25 %iger Salzsäure versetzt, kräftig umgeschüttelt, 15 Minuten stehen gelassen, darnach

15 ccm 20 %ige Jodkaliumlösung zugefügt, mehrere Male kräftig durchgeschüttelt und titriert.

Verbraucht 9,20 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$$\frac{9{,}20 \cdot 0{,}007992}{0{,}07352} \qquad \begin{array}{l} 0{,}2390 \text{ Titer} \\ \underline{0{,}0735} \\ 0{,}1625 \text{ geb. Brom.} \end{array}$$

$$479{,}52 : 108{,}06 = 0{,}1625 : x.$$

Parakresol: Ber. 0,0479 g; gef. 0,0373 g.

Als Dibromparakresol berechnet =

Parakresol: Gef. 0,0559 g.

Versuch II.

Verbraucht 9,10 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

Parakresol: Gef. 0,0375 g.

Versuch III.

Verbraucht 9,20 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

Parakresol: Gef. 0,0373 g.

In diesen Fällen löste sich der Niederschlag nicht vollständig auf.

In den folgenden Beispielen verdünnte ich die Parakresollösung, um zu sehen, ob sich dann der Niederschlag vollständig auflöste.

10. Versuche mit verdünnter Parakresollösung und größerem Jodkaliumzusatz:

Versuch I.

10 ccm Parakresollösung wurden mit 100 ccm Wasser verdünnt, 100 ccm Bromlauge und 10 ccm 25 %ige Salzsäure zugegeben, kräftig durchgeschüttelt und nach 15 Minuten mit 15 ccm 20 %iger Jodkaliumlösung versetzt. Nach kräftigem Schütteln wurde titriert.

Verbraucht 10,70 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$\frac{10{,}70 \cdot 0{,}007992}{0{,}08551}$ 0,2390 Titer

0,0855

0,1535 geb. Brom.

$479{,}52 : 108{,}06 = 0{,}1535 : x.$

Parakresol: Ber. 0,0479 g; gef. 0,0346 g.

Als Dibromparakresol berechnet =

Parakresol: Gef. 0,0519 g.

Versuch II.

Verbraucht 10,90 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

Parakresol: Gef. 0,0342 g.

Versuch III.

Verbraucht 10,50 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

Parakresol: Gef. 0,0350 g.

Auch in diesem Falle löste sich der Niederschlag nicht vollständig auf.

Ich versuchte nun das Tribromparakresol in Lösung zu bringen, indem ich nach Zusatz der Bromlauge und Salzsäure nur vorsichtig umschwenkte und erst nach Jodkaliumzusatz die Flüssigkeit kräftig durchschüttelte.

Versuch I.

10 ccm Parakresollösung (4,79 g im l) wurden mit 100 ccm Wasser verdünnt und mit 100 ccm Bromlauge und 10 ccm 25 %iger Salzsäure versetzt, unter vorsichtigem Umschwenken gemischt und 15 Minuten ruhig stehen gelassen. Es schied sich ein weißer, voluminöser Niederschlag ab, der mit 15 ccm 20 %iger Jodkaliumlösung versetzt wurde. Die Flüssigkeit wurde dann kräftig durchgeschüttelt und titriert.

Verbraucht 11,40 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$$\frac{11{,}40 \cdot 0{,}007992}{0{,}09110} \qquad \begin{array}{r} 0{,}2390 \text{ Titer} \\ 0{,}0911 \\ \hline 0{,}1479 \text{ geb. Brom.} \end{array}$$

$$479{,}52 : 108{,}06 = 0{,}1479 : x.$$

Parakresol: Ber. 0,0479 g; gef. 0,0333 g.

Als Dibromparakresol berechnet =

Parakresol: Gef. 0,0500 g.

Versuch II.

Verbraucht 11,40 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

Parakresol: Gef. 0,0333 g.

Versuch III.

Verbraucht 12,10 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

Parakresol: Gef. 0,0321 g.

Als Dibromparakresol berechnet =

Parakresol: Ber. 0,0479 g; gef. 0,0481 g.

Versuch IV.

Verbraucht 12,20 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

Parakresol: Gef. 0,0319 g.

Als Dibromparakresol berechnet =

Parakresol: Gef. 0,0478 g.

Versuch V.

Verbraucht 11,70 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

Parakresol: Gef. 0,0328 g.

Als Dibromparakresol berechnet =

Parakresol: Gef. 0,0492 g.

In diesem Falle löste sich der Niederschlag bis auf einen ganz geringen Rest auf, aber konstante Werte erhielt ich auch auf diesem Wege nicht, obwohl die Bromabspaltung eine bedeutend größere war als bei den früheren Versuchen.

Um nun zu sehen, ob diese größere Abspaltung durch den höheren Jodkaliumzusatz oder durch die Verdünnung mit Wasser hervorgerufen wurde, führte ich einige Bestimmungen wieder mit 5 % iger Jodkaliumlösung und Verdünnen mit Wasser aus.

11. Versuche mit verdünnter Parakresollösung und 5 % iger Jodkaliumlösung.

Versuch I.

10 ccm Parakresollösung (4,79 g im l enthaltend) wurden mit 100 ccm Wasser verdünnt, 100 ccm Bromlauge und 10 ccm 25 % ige Salzsäure zugefügt, unter vorsichtigem Umschwenken gemischt und 15 Minuten ruhig stehen gelassen. Dann wurden der Mischung 15 ccm 5 % ige Jodkaliumlösung zugefügt und nach kräftigem Durchschütteln titriert.

Verbraucht 11,90 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$$\frac{11{,}90 \cdot 0{,}007992}{0{,}0951} \qquad \begin{array}{r} 0{,}2390 \text{ Titer} \\ 0{,}0951 \\ \hline 0{,}1439 \text{ geb. Brom.} \end{array}$$

$$479{,}52 : 108{,}06 = 0{,}1439 : x.$$

Parakresol: Ber. 0,0479 g; gef. 0,0324 g.

Als Dibromparakresol berechnet =

Parakresol: Gef. 0,0486 g.

Versuch II.

Verbraucht 11,70 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

Parakresol: Gef. 0,0328 g.

Als Dibromparakresol berechnet =

Parakresol: Gef. 0,0492 g.

Versuch III.

Verbraucht 12 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

Parakresol: Gef. 0,0323 g.

Als Dibromparakresol berechnet =

Parakresol: Gef. 0,0484 g.

Auch bei diesen Beispielen löste sich der Niederschlag bis auf einen ganz geringen Rest auf, und man sieht ohne weiteres, daß der größere Zusatz von Jodkalium keinen Einfluß hat, sondern daß lediglich durch die größere Verdünnung die leichtere Bromabspaltung bewirkt wird. Es kann dies daran liegen, daß ohne Verdünnung der Niederschlag viel zu dick ausfällt und das Jodkalium nur einen geringeren Einfluß auf denselben ausüben kann.

Die vorhergehenden Versuche führte ich nochmals mit einer neuen Parakresollösung aus, die im Liter 2,03 g gelöst enthielt.

Versuch I.

10 ccm Parakresollösung, 200 ccm Wasser, 100 ccm Bromlauge (Titer = 0,2390) und 20 ccm 25 %ige Salzsäure ließ ich nach guter Durchmischung 15 Minuten stehen, fügte 20 ccm 5 %ige Jodkaliumlösung hinzu, ließ die Mischung darauf eine Stunde vor Licht geschützt stehen und titrierte.

Verbraucht 22,30 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

22,30 · 0,007992 = 0,1782.

0,2390 Titer
0,1782
0,0608 geb. Brom.

479,52 : 108,06 = 0,0608 : x.

Parakresol: Gef. 0,0137 g.

Als Dibromparakresol berechnet =

Parakresol: Ber. 0,0203 g; gef. 0,0206 g.

Versuch II.

Verbraucht 22,20 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

Als Dibromparakresol berechnet =

Parakresol: Gef. 0,0208 g.

Versuch III.

Verbraucht 22,20 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

Parakresol: Gef. 0,0208 g.

Versuch IV.

Verbraucht 22,00 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

Parakresol: Ber. 0,0203 g; gef. 0,0214 g.

Bei dieser starken Verdünnung entstand erst allmählich ein feiner, weißer, flockiger Niederschlag, der sich nach Zusatz der Jodkaliumlösung fast vollständig auflöste. Durch einstündiges Stehenlassen nach Jodkaliumzusatz wurde das starke Nachbläuen vermieden, was bei den früheren Versuchen sonst mehr oder minder stark auftrat.

Nachdem also die Bedingungen gefunden waren, unter denen das Tribromparakresol quantitativ in Dibromparakresol übergeführt wird, war, vorausgesetzt, daß die Kepplersche Methode, die bis jetzt nur für Kresole angewandt worden ist, auch entweder direkt oder modifiziert auf Gemische von Phenol und Parakresol ausgedehnt werden kann, auf Grund folgender Überlegung eine Methode zur Bestimmung von Phenol und Parakresol ausführbar.

Nach der Kepplerschen bezw. modifizierten Kepplerschen Methode würde man das Phenol als Tribromphenol und das Parakresol als Tribromparakresol auf dem Filter erhalten und somit für das gebundene Brom je 6 Atome für Phenol und Parakresol in Rechnung zu setzen haben.

Nach der neuen Methode wurden vom Phenol 6 Atome, vom Parakresol 4 Atome Brom gebunden.

Bezeichnet man das gefundene Kepplersche bezw. modifizierte Kepplersche gebundene Brom mit b_1, das nach der neuen Methode als gebunden gefundene Brom mit b_2, das gesuchte Kresol mit x, das gesuchte Phenol mit y, so erhält man folgende Gleichungen:

$$x = \frac{108{,}06}{159{,}84}(b_1 - b_2) \text{ und}$$

$$y = \left(b_1 - x \cdot \frac{479{,}52}{108{,}06}\right)\frac{94{,}05}{479{,}52}.$$

Es war nun zunächst meine Aufgabe, die Anwendbarkeit der Kepplerschen Methode auf Phenol und Phenol- und Parakresolgemische zu prüfen.

C. Prüfung und Begründung einer neuen Methode durch Modifizierung der Kepplerschen Methode.

1. Anwendung auf Phenol.

a) Titration von Phenol mit großem Überschuß an Bromlauge.

10 ccm Phenollösung (3,795 g im l enthaltend) wurden mit 100 ccm Bromlauge (Titer = 0,4736), 200 ccm Wasser (um bei Filtrieren möglichst einen Bromverlust zu vermeiden) und 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt, umgeschwenkt und 15 Minuten ruhig stehen gelassen. Dann wurde kräftig durchgeschüttelt, bis sich der Niederschlag fest zusammenballte und unter tunlichster Vermeidung von Bromverlust durch Glaswolle in 20 ccm 5 %ige Jodkaliumlösung filtriert, mit Wasser gut nachgewaschen und das ausgeschiedene Jod mit $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung titriert.

Verbraucht 27,15 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$$\frac{27{,}15 \cdot 0{,}007992}{0{,}21698} \qquad \begin{array}{r} 0{,}4736 \text{ Titer} \\ 0{,}2170 \\ \hline 0{,}2566 \text{ geb. Brom.} \end{array}$$

Auf Tribromphenol berechnet, erhielt ich folgenden Wert:

$$479{,}52 : 94{,}05 = 0{,}2566 : x. \quad x = 0{,}0503 \text{ g.}$$

Phenol: Ber. 0,0380 g; gef. 0,0503 g.

Auf Tribromphenolbrom berechnet, ergab es folgenden Wert:

$$639{,}36 : 94{,}05 = 0{,}2566 : x. \quad x = 0{,}0378 \text{ g.}$$

Phenol: Ber. 0,0380 g; gef. 0,0378 g.

Der auf der Glaswolle zurückbleibende Niederschlag war gelb gefärbt und ist ohne Zweifel als Tribromphenolbrom anzusehen.

2. Bestimmung:

10 ccm Phenollösung (im l 3,795 g), 100 ccm Bromlauge, 100 ccm Wasser und 10 ccm konzentrierte Schwefelsäure ließ ich nur 10 Minuten stehen, filtrierte in 20 ccm 5%ige Jodkaliumlösung und titrierte.

Verbraucht 32,55 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$\frac{32{,}55 \cdot 0{,}007992}{0{,}26013}$ 0,4736 Titer
0,2601 freies Brom
0,2135 geb. Brom.

$479{,}52 : 94{,}05 = 0{,}2132 : x$. $x = 0{,}0419$ g.

Phenol: Ber. 0,0380 g; gef. 0,0419 g.

Der Niederschlag war nur schwach gelblich gefärbt.

3. Bestimmung mit weniger Bromlauge.

10 ccm Phenollösung, 200 ccm Wasser, 50 ccm Bromlauge (Titer = 0,2368) und 10 ccm konzentrierte Schwefelsäure ließ ich 15 Minuten stehen. Filtrierte in 15 ccm 5%ige Jodkaliumlösung und titrierte.

Verbraucht 5,25 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$\frac{5{,}25 \cdot 0{,}007992}{0{,}04195}$ 0,2368 Titer
0,0420 freies Brom
0,1948 geb. Brom.

$479{,}52 : 94{,}05 = 0{,}1948 : x$. $x = 0{,}03819$.

Phenol: Ber. 0,0380 g; gef. 0,0382 g.

4. Bestimmung.

Analog der vorhergehenden, ohne jedoch mit Wasser zu verdünnen.

Verbraucht 5,15 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$479{,}52 : 94{,}05 = 0{,}1956 : x$. $x = 0{,}0383$.

Phenol: Ber. 0,0380 g; gef. 0,0383 g.

Die Niederschläge der beiden letzten Bestimmungen waren rein weiß. Ich trocknete sie über Schwefelsäure. Schmelzpunkt: 93° C.

Brombestimmung.

0,0476 g Subst.: 0,0810 g AgBr = 72,42% Br.

Tribromphenol = 72,50%.

Aus diesen 4 Bestimmungen geht hervor, daß beim Phenol nach dem Kepplerschen Verfahren die anzuwendende Menge Bromlauge von großem Einfluß ist. Bei einem großen Überschuß der letzteren bildet sich Tribromphenolbrom und da kein Jodkalium zugegen ist, so wird dieses 4. Bromatom auch nicht abgespalten.

Bei den nun folgenden Phenolbestimmungen wurde nur soviel Bromlauge zugesetzt, bis die Flüssigkeit gelb gefärbt war und der Niederschlag sich beim vorsichtigen Schütteln zusammenzuballen anfing.

1. Bestimmung.

10 ccm Phenollösung versetzte ich mit 100 ccm Wasser, 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure und aus einer Bürette mit so viel Bromlauge, bis die obengenannte Bedingung erfüllt war.

Ließ 10 Minuten ruhig stehen, filtrierte durch Glaswolle in 15 ccm 5%ige Jodkaliumlösung und titrierte. Die angewandte Bromlauge betrug 42,00 ccm (Titer 50 ccm = 0,2400).

Verbraucht 1,10 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$$\frac{1{,}10 \cdot 0{,}007992}{0{,}00879}$$

0,2016 Titer

0,0088 freies Brom

0,1928 geb. Brom.

$479{,}52 : 94{,}05 = 0{,}1928 : x. \quad x = 0{,}0378.$

Phenol: Ber. 0,0380 g; gef. 0,0378 g.

2. Bestimmung.

Analog der vorigen, ohne jedoch mit Wasser zu verdünnen.

10 ccm Phenollösung, 5 ccm konzentrierte Schwefelsäure und so viel Bromlauge (Titer 50 ccm — 0,2400 g freies Brom) bis sich der Niederschlag beim vorsichtigen Schütteln zusammen-

ballte und die darüberstehende Flüssigkeit gelb gefärbt war. Ließ 10 Minuten ruhig stehen, filtrierte in 15 ccm 5 %ige Jodkaliumlösung und titrierte.

Angewandte Bromlauge = 42,80 ccm.

Verbraucht 1,60 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$$\frac{1{,}60 \cdot 0{,}007992}{0{,}01287}$$

0,2054 Titer
0,0128 freies Brom
0,1926 geb. Brom.

Phenol: Ber. 0,0380 g; gef. 0,0378 g.

Auf dieselbe Art und Weise führte ich Versuche mit p-Kresollösung aus.

1. Bestimmung.

10 ccm Parakresollösung (3,60 im l enthaltend), 5 ccm konzentrierte Schwefelsäure und so viel Bromlauge bis sich ebenfalls beim Schütteln der Niederschlag zusammenballte und die darüber stehende Flüssigkeit gelb gefärbt war. Nach 10 Minuten durch Glaswolle in 15 ccm 5 % Jodkaliumlösung filtriert und titriert.

Titer der Bromlauge 50 ccm = 0,2400 g.

Angewandte Bromlauge 37,95 ccm.

Verbraucht 2,75 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$$\frac{2{,}75 \cdot 0{,}007992}{0{,}02197}$$

0,1822 Titer
0,0220 freies Brom
0,1602 geb. Brom.

$479{,}52 : 108{,}06 = 0{,}1602 : x. \quad x = 0{,}0361$ g.

Kresol: Ber. 0,0360 g; gef. 0,0361 g.

2. Bestimmung.

Analog der vorigen.

Angewandte Bromlauge 38,85 ccm.

Verbraucht 3,50 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$\frac{3{,}50 \cdot 0{,}007992}{0{,}02797}$ 0,1865 Titer
0,0280 freies Brom
0,1585 geb. Brom.

$479{,}52 : 108{,}06 = 0{,}1585 : x.$ $x = 0{,}0357.$

Kresol: Ber. 0,0360 g; gef. 0,0357 g.

2. Anwendung auf Phenol-p-Kresolgemische.

Dieselben Versuche führte ich mit Phenolgemischen durch.

1. Gemisch.

3 ccm Phenollösung (3,795 g im l) und 10 ccm Parakresollösung (3,60 g im l), 10 ccm konzentrierte Schwefelsäure und soviel Bromlauge bis sich der Niederschlag beim Umschütteln zusammenballte und die Flüssigkeit gelb gefärbt war. Nach 10 Minuten in 20 ccm 5%ige Jodkaliumlösung filtriert, mit Wasser gut nachgewaschen und titriert.

Angewandte Bromlauge 49,90 ccm.

Verbraucht 2,85 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$2{,}85 \cdot 0{,}007992 = 0{,}02277$ 0,2395 Titer
0,0228 freies Brom
0,2167 geb. Brom.

Theoretisch berechnete Brommenge

1. für Parakresol = 10 ccm

$108{,}06 : 479{,}52 = 0{,}0360 : x.$ $x = 0{,}1598$ g;

2. für Phenol = 3 ccm

$94{,}05 : 479{,}52 = 0{,}0114 : x.$ $x = 0{,}0581$ g.

Gebundene Gesamtbrommenge:

Ber. 0,2179 g
Gef. 0,2167 g.

2. Gemisch.

5 ccm Phenollösung (3,795 g im l) und 10 ccm Parakresollösung (3,60 g im l), 10 ccm konzentrierte Schwefelsäure und die

genügende Menge Bromlauge. Nach 10 Minuten in 25 ccm 5%ige Jodkaliumlösung filtriert, mit Wasser gut nachgewaschen und titriert.

Angewandte Bromlauge 65,25 ccm.
Titer 50 ccm = 0,2352 g freies Brom.
Verbraucht 6,20 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$$\frac{6{,}20 \cdot 0{,}007992}{0{,}04955}$$

0,3069 Titer
0,0496 freies Brom
0,2573 geb. Brom.

Gebundene Gesamtbrommenge:
Ber. 0,2568 g; gef. 0,2573 g.

3. Gemisch.

5 ccm Phenollösung und 10 ccm Parakresollösung, sonst wie Versuch I.

Angewandte Bromlauge 62,20 ccm.
Titer 50 ccm = 0,2400.
Verbraucht 3,15 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$$\frac{3{,}15 \cdot 0{,}007992}{0{,}02517}$$

0,2986 Titer
0,0252 freies Brom
0,2734 geb. Brom.

Gebundene Gesamtbrommenge:
Ber. 0,2760 g; gef. 0,2734 g.

4. Gemisch.

9 ccm Phenollösung und 10 ccm Parakresollösung.
Angewandte Bromlauge 74,60 ccm.
Titer 50 ccm = 0,2400.
Verbraucht 3,20 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$$\frac{3{,}20 \cdot 0{,}007992}{0{,}02557}$$

0,3581 Titer
0,0256 freies Brom
0,3325 geb. Brom.

Gebundene Gesamtbrommenge:
Ber. 0,3338 g; gef. 0,3325 g.

5. Gemisch.

3 ccm Parakresollösung, 10 ccm Phenollösung, sonst wie I.
Angewandte Bromlauge; 59,9 ccm.
Titer: 50 ccm = 0,2352 g.
Verbraucht 4,90 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$$\frac{4{,}90 \cdot 0{,}007992}{0{,}03916}$$

0,2818 Titer
0,0392 freies Brom
0,2426 geb. Brom.

Gebundene Gesamtbrommenge:
Ber. 0,2414 g; gef. 0,2426 g.

6. Gemisch.

5 ccm Parakresollösung und 10 ccm Phenollösung, sonst wie I.
Angewandte Bromlauge 60,10 ccm.
Titer: 50 ccm = 0,2352.
Verbraucht 1,00 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$$\frac{1{,}00 \cdot 0{,}007992}{0{,}007992}$$

0,2827 Titer
0,0080 freies Brom
0,2747 geb. Brom.

Gebundene Gesamtbrommenge:
Ber. 0,2734 g; gef. 0,2747 g.

7. Gemisch.

6 ccm Parakresollösung und 10 ccm Phenollösung.
Angewandte Bromlauge 66,50 ccm.
Titer: 50 ccm = 0,2352 g freies Brom.
Verbraucht 3,25 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$$\frac{3{,}25 \cdot 0{,}007992}{0{,}02597}$$

0,3128 Titer
0,0260 freies Brom
0,2868 geb. Brom.

Gebundene Gesamtbrommenge:
Ber. 0,2893 g; gef. 0,2868 g.

8. Gemisch.

9 ccm Parakresollösung und 10 ccm Phenollösung.
Angewandte Bromlauge 80,20 ccm.
Titer: 50 ccm = 0,2352 g freies Brom.
Verbraucht 5,10 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$$\frac{5{,}10 \cdot 0{,}007992}{0{,}04075}$$

0,3773 Titer
0,0408 freies Brom
0,3365 geb. Brom.

Gebundene Gesamtbrommenge:
Ber. 0,3372 g; gef. 0,3365 g.

9. Gemisch.

10 ccm Phenollösung und 10 ccm Parakresollösung.
Angewandte Bromlauge: 87,90 ccm.
Titer: 50 ccm = 0,2352 g freies Brom.
Verbraucht: 7,70 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$$\frac{7{,}70 \cdot 0{,}007992}{0{,}06153}$$

0,4136 Titer
0,0615 freies Brom
0,3521 geb. Brom.

Gebundene Gesamtbrommenge:
Ber. 0,3532 g; gef. 0,3521 g.

3. Modifizierung der Kepplerschen Methode.

Bei fast allen diesen Versuchen wurde zu wenig gebundenes Brom gefunden. Um zu sehen, ob bei längerem Stehenlassen mit Bromlauge eine Mehraufnahme von Brom stattfindet, wurden Versuche mit $1^1{}_2$stündiger bis $1^1/_2$ Tage langer Dauer ausgeführt.

a) Titrationen von Phenolgemischen nach Keppler bei längerem Stehen mit Bromlauge.

Je 10 ccm Parakresollösung (2,400 g im l) und 10 ccm Phenollösung (3,795 im l) wurden mit 80 ccm H_2O verdünnt, mit 30 ccm Schwefelsäure 1:1 (da bei Zusatz konzentrierter Schwefelsäure starke Erwärmung eintritt) versetzt und soviel

Bromlauge zugefügt, bis die Flüssigkeit gelb gefärbt war, und der Niederschlag sich zusammenballte.

Bei den nachfolgenden Bestimmungen enthielt die Bromlauge in 50 ccm 0,2390 g freies Brom.

Angew. Bromlauge ccm	Titer derselben	Verbraucht ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatl.	Freiem Brom entsprechend	An Phenol und Parakresol gebund. Br.	Berechnet. Brom	Differenz	Dauer der Einwirkg. der Bromlauge
66	0,3155	2,60	0,0207	0,2947	0,3000	— 0,0053	20 Min.
66	0,3155	2,70	0,0216	0,2939	0,3000	— 0,0061	30 „
66	0,3155	2,60	0,0207	0,2947	0,3000	— 0,0053	30 „
66	0,3155	2,52	0,0201	0,2954	0,3000	— 0,0046	60 „
67	0,3203	3,20	0,0256	0,2947	0,3000	— 0,0053	30 „
66	0,3155	2,00	0,0160	0,2995	0,3000	— 0,0005	180 „
66	0,3155	2,60	0,0207	0,2947	0,3000	— 0,0053	180 „
66	0,3155	2,70	0,0216	0,2939	0,3000	— 0,0061	36 Stdn.
66	0,3155	2,75	0,0220	0,2935	0,3000	— 0,0065	36 „

b) Titrationen mit größerem Bromlaugenzusatz.

Da bei allen diesen Bestimmungen ausnahmslos zu wenig gebundenes Brom gefunden worden war, so wurden nun Versuche ausgeführt, bei denen vom Eintritt der Gelbfärbung an noch der zehnte Teil der bis dahin angewandten Bromlauge zugesetzt wurde.

Versuch I.

Je 10 ccm Phenollösung und Parakresollösung wurden mit 80 ccm Wasser verdünnt, mit 30 ccm Schwefelsäure 1 : 1 versetzt und Bromlauge zugefügt. Bei 63,2 ccm Bromlösung trat schwache Gelbfärbung auf, den 10. Teil = 6,3 ccm zugesetzt, im ganzen 69,5 ccm Bromlauge angewandt. 1 Stunde stehen gelassen, filtriert, mit 25 ccm 5% Jodkaliumlösung versetzt und titriert.

Verbraucht 4,30 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$4{,}30 \cdot 0{,}007992 = 0{,}0344$

0,3322 Titer
0,0344 freies Brom.
0,2978 geb. Brom.

Gebundenes Brom: Ber. 0,3000 g; gef. 0,2978 g.

Differenz: — 0,0028 g.

Versuch II.

Wie Versuch I. Bei 65 ccm Gelbfärbung eingetreten, den 10. Teil = 6,5 ccm zugesetzt, insgesamt 71,5 ccm Bromlauge angewandt.

Verbraucht 5,05 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$0{,}007992 \cdot 5{,}05 = 0{,}0404.$

0,3418 Titer
0,0404 freies Brom
0,3014 geb. Brom.

Gebundenes Brom: Ber. 0,3000 g; gef. 0,3014 g.
Differenz: + 0,0014 g.

Versuch III.

Bei 63,7 ccm Bromlauge Gelbfärbung eingetreten, den 10. Teil = 6,3 ccm zugesetzt, insgesamt 70 ccm Bromlauge angewandt.

Verbraucht 4,60 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$0{,}007992 \cdot 4{,}6 = 0{,}0368$

0,3346 Titer
0,0368 freies Brom
0,2978 geb. Brom.

Differenz: — 0,0022 g.

Versuch IV, wie III.

Verbraucht 4,50 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$4{,}50 \cdot 0{,}007992 = 0{,}0360$

0,3346 Titer
0,0360 freies Brom
0,2986 geb. Brom.

Differenz = — 0,0014 g.

Da der zehnte Teil Bromlauge noch nicht genügend erschien, wurden Versuche angesetzt, bei denen nach Eintritt der Gelbfärbung der 8. Teil Bromlauge zugefügt wurde.

Versuch I.

10 ccm Phenollösung (3,795 g im l) und 10 ccm Parakresollösung (2,625 g im l) wurden mit 80 ccm Wasser ver-

dünnt, mit 30 ccm Schwefelsäure (1:1) versetzt und Bromlauge zugesetzt bis zum Eintritt der Gelbfärbung. Diese trat bei 63,20 ccm auf, dann noch den 8. Teil = 7,9 ccm hinzugefügt, insgesamt 71,10 ccm Bromlauge angewandt. 1 Stunde stehen gelassen, dann filtriert, 25 ccm 5%ige Jodkaliumlösung zugefügt und titriert.

Verbraucht 3,50 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$3{,}50 \cdot 0{,}007992 = 0{,}02797.$

0,3399 Titer
0,0280 freies Brom
0,3119 geb. Brom.

Gebundenes Brom: Ber. 0,3100 g; gef. 3119 g.
Differenz = + 0,0019 g.

Versuch II.

Bei 64 ccm Gelbfärbung eingetreten, den 8. Teil = 8 ccm zugesetzt, insgesamt 72 ccm Bromlauge angewandt.

Verbraucht 4,08 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$4{,}08 \cdot 0{,}007992 = 0{,}0326$

0,3442 Titer
0,0326 fr. Brom
0,3116 geb. Brom.

Gebundenes Brom: Ber. 0,3100 g; gef. 0,3116 g.
Differenz = + 0,0016 g.

Versuch III.

Bei 63,5 cm Eintritt der Gelbfärbung, den 8. Teil = 7,9 ccm zugesetzt, insgesamt 71,4 ccm Bromlauge angewandt.

Verbraucht 3,70 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$3{,}70 \cdot 0{,}007992 = 0{,}02957$

0,3414 Titer
0,0296 fr. Brom
0,3118 geb. Brom.

Gebundenes Brom: Ber. 0,3100 g; gef. 0,3118 g.
Differenz = + 0,0018 g.

Versuch IV.

Bei 64 ccm Gelbfärbung, den 8. Teil = 8 ccm zugesetzt, insgesamt 72 ccm Bromlauge angewandt.

Verbraucht 4,15 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$4{,}15 \cdot 0{,}007992 = 0{,}03316$ 0,3442 Titer
0,0332 fr. Brom
0,3110 geb. Brom.

Gebundenes Brom: Ber. 0,3100 g; gef. 0,3110 g.
Differenz = + 0,0010 g.

Man sieht also aus diesen Versuchen, daß sich die Kepplersche Methode nach dieser Modifizierung sehr gut auch auf Phenol- und Parakresolgemische anwenden läßt.

Nebenbei sei noch bemerkt, daß man mit Hilfe der modifizierten Kepplerschen Methode die Phenol- und Parakresolgemische berechnen kann, wenn man die Summe des Phenolgemisches kennt.

Bezeichnet man mit

x die unbekannte Menge Phenol
y „ „ „ Parakresol
x_1 „ „ „ Brom f. Phenol
y_1 „ „ „ „ „ Parakresol
a „ bekannte Menge Phenol + Parakresol
b „ „ „ Brom f. (Phenol + Parakresol)

so lassen sich folgende 2 Gleichungen aufstellen:

1. $x + y = a$ und 2. $x_1 + y_1 = b$.

Es verhalten sich dann

$$\frac{x}{x_1} = \frac{94{,}05}{479{,}52} \text{ und } \frac{y}{y_1} = \frac{108{,}06}{479{,}52}$$

$$x = \frac{94{,}05 \cdot x_1}{479{,}52} \text{ und } y = \frac{108{,}06 \cdot y'}{479{,}52}.$$

Da $x + y = a$ ist, so ist auch

$$\frac{94{,}05}{479{,}52} x_1 + \frac{108{,}06}{479{,}52} y_1 = a.$$

Ferner ist, da $x_1 + y_1 = b$ ist, $x_1 = b - y_1$.

Den Wert für x_1 in die vorhergehende Gleichung eingesetzt, ergibt:

$$\frac{94{,}05\ (b - y_1)}{479{,}52} + \frac{108{,}06 \cdot y_1}{479{,}52} = a$$

$$\frac{94{,}05\ b - 94{,}05\ y_1 + 108{,}06\ y_1}{479{,}52} = a$$

$$\frac{94{,}05\ b + 14{,}01\ y_1}{479{,}52} = a$$

$$94{,}05\ b + 14{,}01\ y_1 = a \cdot 479{,}52$$

$$14{,}01\ y_1 = a \cdot 479{,}52 - 94{,}05\ b$$

$$y_1 = \frac{a \cdot 479{,}52 - 94{,}05\ b}{14{,}01.}$$

Die Werte für a und b vom letzten Versuche Nr. IV eingesetzt, ergeben:

$$y_1 = \frac{0{,}0642 \cdot 479{,}52 - 94{,}05 \cdot 0{,}3110}{14{,}01}$$

$$y_1 = \frac{30{,}79 - 29{,}25}{14{,}01} = 0{,}1096.$$

$$x_1 = b - y_1 = 0{,}3110 - 0{,}1096 = 0{,}2014.$$

Die gefundene Brommenge für Parakresol = 0,1096 g.
„ „ „ „ Phenol = 0,2014 g.

Daraus berechnet sich Phenol =

$$x = \frac{94{,}05 \cdot 0{,}2014}{479{,}52} = 0{,}0395 \text{ g.}$$

Phenol: Ber. 0,0380 g; gef. 0,0395 g.
Differenz = + 0,0015 g.

Parakresol ist dann gleich

$$y = \frac{108{,}06 \cdot 0{,}1096}{479{,}52} = 0{,}0248 \text{ g.}$$

Parakresol: Ber. 0,0263 g; gef. 0,0248 g.
Differenz = — 0,0015 g.

Es wurden nun Versuche nach der neuen Methode mit Phenol-Parakresolgemischen angestellt.

D. Anwendung der neuen Methode auf Phenolgemische.

1. Gemisch.

10 ccm Parakresollösung (2,03 g im l) und 10 ccm Phenollösung (3,795 g im l) wurden mit 500 ccm Wasser verdünnt, 150 ccm Bromlauge (Titer = 0,3585) und 30 ccm 25%ige Salzsäure zugefügt, gut durchgeschüttelt und 15 Minuten ruhig stehen gelassen. Die anfangs farblose Flüssigkeit trübte sich rasch und nach einiger Zeit entstand ein weißer, feinflockiger Niederschlag. Dann wurden 30 ccm 5%ige Jodkaliumlösung zugesetzt, vorsichtig umgeschwenkt und die Mischung 1 Stunde vor Licht geschützt stehen gelassen und titriert.

Verbraucht: 12,90 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$12{,}90 \cdot 0{,}007992 = 0{,}1031$

0,3585 Titer
0,1031 freies Brom
0,2554 g geb. Brom.

Gebundenes Brom = 0,2554 g = b_2.

Da es bei diesen Versuchen nur darauf ankam, die neue Methode auf Phenolgemische zu prüfen, so berechnete ich den Wert des gebundenen Broms nach der modifizirten Kepplerschen Methode.

Man erhält folgende Werte:

1. für Parakresol $108{,}06 : 479{,}52 = 0{,}0203 : x$

$x = 0{,}0901$ g

2. für Phenol $94{,}05 : 479{,}52 = 0{,}03795 : x$

$x = 0{,}1935$ g.

Das gebundene Brom beträgt demnach nach Keppler 0,2836 g = b_1.

Setzt man nun in die Gleichung

$$\frac{108{,}06}{159{,}84}\,(b_1 - b_2)$$

die gefundenen Werte ein, so erhält man

$$\text{g p-Kresol} = \frac{108{,}06}{159{,}84}\,(0{,}2836 - 0{,}2554) = 0{,}0191 \text{ g.}$$

Parakresol: Ber. 0,0203 g; gef. 0,0191 g.
Differenz = — 0,0012 g.

Phenol ist gleich

$$\left(b_1 - \frac{479{,}52}{108{,}06} \cdot \text{gef. g Parakresol}\right)\frac{94{,}05}{479{,}52}.$$

Die gefundenen Werte eingesetzt, ergibt

$$\text{g Phenol} = \left(0{,}2836 - \frac{479{,}52}{108{,}06} \cdot 0{,}0191\right)\frac{94{,}05}{479{,}52}.$$

Ausgerechnet = Phenol: Ber. = 0,0380 g
Gef. = 0,0390 g
Differenz = + 0,0010 g.

2. Gemisch, analog 1.

Verbraucht 13,10 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$13{,}10 \cdot 0{,}007992 = 0{,}1047$ freies Brom.

0,3585 = Titer
0,1047 freies Brom
0,2538 geb. Brom = b_2

$b_1 = 0{,}2836$ g gebundenes Brom
$b_1 - b_2 = 0{,}0298.$

$$\frac{108{,}06}{159{,}84} \cdot 0{,}0298 = 0{,}67615 \cdot 0{,}0298 = 0{,}0201 \text{ g.}$$

Parakresol: Ber. 0,0203 g; Gef. 0,0201 g.
Differenz = — 0,0002 g.

$$\text{Phenol} = \frac{94{,}05}{479{,}52}\,(0{,}2836 - \frac{479{,}52}{108{,}06} \cdot 0{,}0201) =$$

$$0{,}19613\,(0{,}2836 - 4{,}4375 \cdot 0{,}0201) = 0{,}0381$$

Phenol: Ber. 0,0380 g; gef. 0,0381 g

Differenz = + 0,0001 g.

3. Gemisch, wie 1.

Verbraucht 12,50 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$12{,}50 \cdot 0{,}007992 = 0{,}0999$ g freies Brom.

0,3585 Titer
0,0999 freies Brom
0,2586 geb. Brom = b_2.

$b_1 = 0{,}2836$ g gebundenes Brom

$b_1 - b_2 = 0{,}0250$.

g Parakresol = $0{,}67615 \cdot 0{,}0250 = 0{,}0169$ g.

Kresol: Ber. 0,0203 g; gef. 0,0169 g.

Differenz = — 0,0034 g.

Phenol = $0{,}19613\ (0{,}2836 - 4{,}4375 \cdot 0{,}0169) = 0{,}0409$ g.

Phenol: Ber. 0,0380 g; gef. 0,0409 g.

Differenz = + 0,0029 g.

4. Gemisch.

Mit 200 ccm Bromlauge (Titer = 0,4740 g freies Brom) versetzt, sonst wie Gemisch 1.

Verbraucht 27,67 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$27{,}67 \cdot 0{,}007992 = 0{,}2211$ g freies Brom.

0,4740 Titer
0,2211 freies Brom
0,2529 g geb. Brom = b_2

$b_1 - b_2 = 0{,}0307$.

g Parakresol = 0,67615 · 0,0307 = 0,0208 g

Parakresol: Ber. 0,0203 g; gef. 0,0208 g.

Differenz = +0,0005 g.

Phenol = 0,19613 (0,2836 —4,4375 · 0,0208) = 0,0375 g.

Phenol: Ber. 0,0380 g; gef. 0,0375 g.

Differenz = —0,0005 g.

5. Gemisch, wie 4.

Verbraucht 28,22 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

28,22 · 0,007992 = 0,2255 g freies Brom.

0,4740 Titer
0,2255 freies Brom
0,2485 geb. Brom = b_2

$b_1 - b_2$ = 0,2836 —0,2485 = 0,0351.

g Parakresol = 0,67615 · 0,0351 = 0,0237 g

p-Kresol: Ber. 0,0203 g; Gef. 0,0237 g.

Differenz = +0,0034 g.

Phenol = 0,19613 (0,2836 —4,4375 · 0;0237) = 0,0350 g.

Phenol: Ber. 0,0380 g; gef. 0,0350 g.

Differenz = —0,0030 g.

Titrationsversuche mit derselben Menge Phenollösung und abnehmender Menge Parakresollösung.

Je 10 ccm Phenollösung und die entsprechende Menge Parakresollösung wurden mit 500 ccm Wasser verdünnt, 150 ccm Bromlauge und 30 ccm 25 %ige Salzsäure zugefügt und nach guter Durchmischung 15 Minuten stehen gelassen. Dann mit 20 ccm 5 %iger Jodkaliumlösung versetzt, 1 Stunde stehen gelassen und mit $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung titriert.

Parakresollösung im Liter 3,580 g enthaltend.

Phenollösung im Liter 3,795 g enthaltend.

(Tabelle siehe folgende Seite.)

Nr.	Angewandte ccm Parakresol	Verbrauchte ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung	Freiem Brom entsprechend	Titer der Bromlauge 150 ccm	An Phenol und Kresol gebundenes Brom	Berechnet. gebundenes Brom	Nach Keppler berechnetes Brom	Differenz der gebundenen Brommengen	Ber. Parakresol	Gef. Parakresol	Ber. Phenol	Gef. Phenol
1	1	18,90	0,1511	0,3555	0,2044	0,2041	0,2094	0,0050	0,0036	0,0034	0,0380	0,0381
2	2	17,55	0,1403	0,3555	0,2152	0,2147	0,2253	0,0101	0,0072	0,0068	0,0380	0,0383
3	3	16,75	0,1339	0,3585	0,2246	0,2253	0,2412	0,0166	0,0107	0,0112	0,0380	0,0376
4	4	15,25	0,1219	0,3585	0,2366	0,2359	0,2571	0,0205	0,0143	0,0139	0,0380	0,0380
5	5	13,80	0,1103	0,3585	0,2482	0,2465	0,2730	0,0248	0,0179	0,0168	0,0380	0,0389
6	6	12,75	0,1019	0,3585	0,2566	0,2570	0,2888	0,0322	0,0215	0,0218	0,0380	0,0379
7	7	11,40	0,0911	0,3585	0,2674	0,2676	0,3047	0,0373	0,0251	0,0252	0,0380	0,0378
8	8	9,90	0,0791	0,3585	0,2794	0,2782	0,3206	0,0412	0,0286	0,0279	0,0380	0,0386
9	9	8,60	0,0687	0,3585	0,2898	0,2888	0,3365	0,0467	0,0322	0,0316	0,0380	0,0385
10	10	7,03	0,0562	0,3585	0,3023	0,2994	0,3524	0,0501	0,0358	0,0339	0,0380	0,0396
11	10	7,15	0,0571	0,3585	0,3014	0,2994	0,3524	0,0510	0,0358	0,0345	0,0380	0,0391

Titrationsversuche mit der gleichen Menge Parakresollösung und zunehmender Menge Phenollösung.

Je 10 ccm Parakresollösung und die entsprechende Menge Phenollösung wurden mit 500 ccm Wasser verdünnt, 150 ccm Bromlauge und 30 ccm 25 %ige Salzsäure zugefügt und nach guter Durchmischung 15 Minuten stehen gelassen. Dann mit 20 ccm 5 %iger Jodkaliumlösung versetzt, 1 Stunde stehen gelassen und mit $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung zurücktitriert.

Parakresollösung 3,58 g im Liter.
Phenollösung 3,795 g im Liter.

(Tabelle siehe folgende Seite.)

Bei allen diesen Versuchen wurde die Summe des Phenolgemisches als bekannt angenommen und eine entsprechende Menge Bromlauge angewandt.

Wie aus den Tabellen ersichtlich, ist in den meisten Fällen zu viel gebundenes Brom gefunden worden.

In der Annahme nun, daß schon diejenige Menge Bromlauge, die nach der Kepplerschen Methode Gelbfärbung hervorrief, genügen müßte, um eine Bromierung herbeizuführen, wurden folgende Versuche ausgeführt:

Versuch I.

10 ccm Phenollösung (3,795 g im l) und 10 ccm Parakresollösung (2,625 g im l) wurden mit 500 ccm Wasser verdünnt, 30 ccm 25 %ige Salzsäure und (siehe Seite 58) 63,2 ccm Bromlauge zugefügt, umgeschüttelt und $^1/_4$ Stunde ruhig stehen gelassen. Während die Flüssigkeit zuerst vollständig farblos war, wurde sie während dieser Zeit gelb, und zuletzt schied sich der weiße Niederschlag in großen voluminösen Flocken ab. Dann wurden 25 ccm 5 %ige Jodkaliumlösung zugefügt, vorsichtig umgeschwenkt, bis die Flüssigkeit eine gleichmäßige Farbe angenommen hatte. Die Mischung wurde 1 Stunde, vor Licht geschützt stehen gelassen und darauf titriert.

Verbraucht 3,65 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

Nr.	ccm Phenol-lösung	Verbrauchte ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung	Freiem Brom entsprechend	Titer der Bromlauge 150 ccm	An Phenol und Kresol gebundenes Brom	Berechnet. gebundenes Brom	Nach Keppler berechnetes Brom	Differenz der gebundenen Brommengen	Ber. Parakresol	Gef. Parakresol	Ber. Phenol	Gef. Phenol
1	1	28,75	0,2298	0,3570	0,1272	0,1253	0,1783	0,0511	0,0358	0,0346	0,0038	0,0049
2	2	26,45	0,2114	0,3570	0,1456	0,1446	0,1976	0,0520	0,0358	0,0352	0,0076	0,0082
3	3	24,05	0,1922	0,3570	0,1648	0,1640	0,2170	0,0522	0,0358	0,0353	0,0114	0,0118
4	4	21,25	0,1698	0,3540	0,1842	0,1833	0,2363	0,0521	0,0358	0,0352	0,0157	0,0152
5	5	19,08	0,1525	0,3555	0,2030	0,2027	0,2557	0,0527	0,0358	0,0356	0,0190	0,0191
6	6	16,50	0,1319	0,3555	0,2236	0,2220	0,2750	0,0514	0,0358	0,0348	0,0228	0,0237
7	7	14,30	0,1143	0,3555	0,2412	0,2414	0,2944	0,0532	0,0358	0,0360	0,0266	0,0264
8	8	11,85	0,0947	0,3555	0,2608	0,2607	0,3137	0,0529	0,0358	0,0358	0,0304	0,0304
9	9	9,40	0,0751	0,3555	0,2804	0,2801	0,3331	0,0527	0,0358	0,0356	0,0342	0,0343
10	10	7,15	0,0571	0,3585	0,3014	0,2994	0,3524	0,0510	0,0358	0,0345	0,0380	0,0391
11	10	6,60	0,0527	0,3540	0,3013	0,2994	0,3524	0,0511	0,0358	0,0346	0,0380	0,0391

$3{,}65 \cdot 0{,}007992 = 0{,}02917$ 0,3021 Titer
0,0292 freies Brom
0,2729 geb. Brom.

Gebundenes Brom: Ber. 0,2712 g; gef. 0,2729 g, berechnet nach folgenden Gleichungen:

1. für Phenol: $94{,}05 : 479{,}52 = 0{,}03795 : x$
$x = 0{,}1935$ g,
2. für Parakresol: $108{,}06 : 319{,}68 = 0{,}02625 : x$
$x = 0{,}0777$ g.

Versuch II. (Nach Keppler, pag. 58.)

Angewandte Bromlauge: 64 ccm.
Verbraucht 4,4 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$4{,}4 \cdot 0{,}007992 = 0{,}03516$ 0,3059 Titer
0,0352 freies Brom
0,2707 geb. Brom.

Gebundenes Brom: Ber. 0,2712 g; gef. 0,2707 g.
Differenz = — 0,0005 g.

Versuch III. (Nach Keppler, pag. 58.)

Angewandte Bromlauge 63,50 ccm.
Verbraucht 4,00 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$4{,}00 \cdot 0{,}007992 = 0{,}03196$ 0,3035 Titer
0,0320 freies Brom
0,2715 geb. Brom.

Gebundenes Brom: Ber. 0,2712 g; gef. 0,2715 g.
Differenz = + 0,0003 g.

Versuch IV. (Nach Keppler, pag. 59.)

Angewandte Bromlauge 64,00 ccm.
Verbraucht 4,20 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$4{,}20 \cdot 0{,}007992 = 0{,}03356$ 0,3059 Titer
0,0336 freies Brom
0,2723 geb. Brom.

Gebundenes Brom: Ber. 0,2712 g; gef. 0,2723 g.
Differenz = + 0,0011 g.

Durch diese Ergebnisse wurde unsere Annahme, daß diejenige Menge Bromlauge, die nach der modifizierten Kepplerschen Methode Gelbfärbung hervorruft, nach der neuen Methode zur Bindung der Phenole genügen müsse, in vollem Umfange bestätigt.

Im Anschluß daran wurden noch einige Titrationen mit auf- und absteigender Phenol- und Parakresollösung ausgeführt und berechnet. Bromlauge 50 ccm = 0,02390.

Phenollösung = 3,795 g im l.

Parakresollösung = 2,625 g im l.

I. Bestimmung.

A. Nach der modifizierten Kepplerschen Methode.

1 ccm Phenollösung, 10 ccm Parakresollösung wurden mit 100 ccm Wasser verdünnt, 25 ccm Schwefelsäure (1 : 1) zugefügt und Bromlauge bis zur Gelbfärbung. Diese trat bei 32,00 ccm ein, dann den 8. Teil = 4.00 hinzu, im ganzen also 36 ccm angewandt. Die Mischung wurde unter öfterem Schütteln 1 Stunde lang stehen gelassen, durch Glaswolle in 25 ccm 5%ige Jodkaliumlösung filtriert, mit H_2O gut nachgewaschen und titriert.

Verbraucht 4,45 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$4{,}45 \cdot 0{,}007992 = 0{,}0356$

0,1721 Titer
0,0356 freies Brom
0,1365 geb. Brom.

$b_1 = 0{,}1365.$

B. Nach der neuen Methode.

1 ccm Phenollösung, 10 ccm Parakresollösung wurden mit 500 ccm Wasser verdünnt, 30 ccm 25%ige Salzsäure und 32 ccm Bromlauge zugefügt und $^1/_4$ Stunde ruhig stehen gelassen. Dann mit 25 ccm 5%iger Jodkaliumlösung versetzt, 1 Stunde stehen gelassen, geschüttelt und titriert.

Verbraucht 6,90 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$6{,}90 \cdot 0{,}007992 = 0{,}0551$ 0,1530 Titer
0,0551 freies Brom
0,0979 geb. Brom.

$b_2 = 0{,}0979.$

Berechnung: $b_1 - b_2 = 0{,}1365 - 0{,}0979 = 0{,}0386.$

g Kresol $= 0{,}67615 \cdot 0{,}0386 = 0{,}0261$ g
g Phenol $= 0{,}19613\ (0{,}1365 - 4{,}4375 \cdot 0{,}0261) = 0{,}0041$ g.

Parakresol: Ber. 0,0263 g; gef. 0,0261 g
Differenz $= -0{,}0002$ g.

Phenol: Ber. 0,0038 g; gef. 0,0041 g
Differenz $= +0{,}0003$ g.

II. Bestimmung.

A. Nach der modifizierten Kepplerschen Methode.

3 ccm Phenollösung und 10 ccm Parakresollösung. Sonst wie Versuch I.

Bei 40 ccm Bromlauge trat Gelbfärbung auf, den 8. Teil = 5,00 ccm hinzugefügt; im ganzen 45 ccm Bromlauge angewandt.

Verbraucht 4,62 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$4{,}62 \cdot 0{,}007992 = 0{,}0369$ 0,2151 Titer
0,0369 freies Brom
0,1782 geb. Brom.

$b_1 = 0{,}1782.$

B. Nach der neuen Methode.

3 ccm Phenollösung, 10 ccm Parakresollösung und 40 ccm Bromlauge, sonst wie I.

Verbraucht 6,40 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$6{,}40 \cdot 0{,}007992 = 0{,}0511.$ 0,1912 Titer
0,0511 freies Brom
0,1401 geb. Brom.

$b_2 = 0{,}1401.$

$b_1 - b_2 = 0{,}1782 - 0{,}1401 = 0{,}0381$ g.

g Parakresol = 0,67615 · 0,0381 = 0,0258 g.

g Phenol = 0,19613 (0,1782 — 4,4375 · 0,0258) = 0,0125.

Parakresol: Ber. 0,0263 g; gef. 0,0258 g.

Differenz = — 0,0005 g.

Phenol: Ber. 0,0114 g; gef. 0,0125 g.

Differenz = + 0,0011 g.

III. Bestimmung.

A. Nach der modifizierten Kepplerschen Methode.

5 g Phenollösung, 10 ccm Parakresollösung. Bei 44,5 ccm Gelbfärbung.

Insgesamt 50 ccm Bromlauge angewandt.

Verbraucht 3,30 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

3,30 · 0,007992 = 0,0265.

0,2390 Titer
0,0265 freies Brom
0,2125 geb. Brom.

$b_1 = 0{,}2125.$

B. Nach der neuen Methode.

5 ccm Phenollösung, 10 ccm Parakresollösung und 44,5 ccm Bromlauge.

Verbraucht 4,50 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

4,50 · 0,007992 = 0,0366.

0,2127 Titer
0,0366 freies Brom
0,1767 geb. Brom.

$b_2 = 0{,}1767.$

$b_1 - b_2 = 0{,}2125 - 0{,}1767 = 0{,}0368.$

g Kresol = 0,67615 · 0,0368 = 0,0249.

g Phenol = 0,19613 (0,2125 − 4,4375 · 0,0249) = 0,0199 g.

Parakresol: Ber. 0,0263 g; gef. 0,0249 g.

Differenz = — 0,0014 g.

Phenol: Ber. 0,0190 g; gef. 0,0199 g.

Differenz = + 0,0009 g.

IV. Bestimmung.

A. Nach der modifizierten Kepplerschen Methode.

8 ccm Phenollösung, 10 ccm Parakresollösung. Bei 62,6 ccm Bromlauge Gelbfärbung.

8. Teil = 7,8 ccm = 70,4 ccm angewandte Bromlauge.

Verbraucht 7,47 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

7,47 · 0,007992 = 0,0597. 0,3365 Titer
0,0597 freies Brom
0,2768 geb. Brom.

$b_1 = 0{,}2768.$

B. Nach der neuen Methode.

8 ccm Phenollösung, 10 ccm Parakresollösung und 62,6 ccm Bromlauge.

Verbraucht 7,80 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

7,80 · 0,007992 = 0,0623 0,2992 Titer
0,0623 freies Brom
0,2369 geb. Brom.

$b_2 = 0{,}2369.$

$b_1 - b_2 = 0{,}2768 - 0{,}2369 = 0{,}0399.$

g Kresol = 0,67615 · 0,0399 = 0,0270 g.

g Phenol = 0,19613 (0,2768 – 4,4375 · 0,0270) = 0,0308 g.

Parakresol: Ber. 0,0263 g; gef. 0,0270 g.
Differenz = + 0,0007 g.

Phenol: Ber. 0,0304 g; gef. 0,0308 g.
Differenz = + 0,0004 g.

V. Bestimmung.

A. Nach der modifizierten Kepplerschen Methode.

8 ccm Parakresollösung, 10 ccm Phenollösung. Bei 60,25 ccm Bromlauge Gelbfärbung. 8. Teil = 7,5 ccm = 67,75 ccm angewandte Bromlauge.

Verbraucht 5,00 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

5,00 · 0,007992 = 0,0400 0,3238 Titer
0,0400 freies Brom
0,2838 geb. Brom.

$b_1 = 0{,}2838.$

B. Nach der neuen Methode.

8 ccm Parakresollösung, 10 ccm Phenollösung und 60,25 ccm Bromlauge.

Verbraucht 3,92 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

3,92 · 0,007992 = 0,0313 — 0,2880 Titer
0,0313 freies Brom
0,2567 geb. Brom.

$b_2 = 0{,}2567.$

$b_1 - b_2 = 0{,}2838 - 0{,}2567 = 0{,}0271.$

g Kresol = 0,67615 · 0,0271 = 0,0183.

g Phenol = 0,19613 (0,2838 − 4,4375 · 0,0183) = 0,0397.

Parakresol: Ber. 0,0210 g; gef. 0,0183 g.
Differenz = — 0,0027 g.

Phenol: Ber. 0,0380 g; gef. 0,0397 g.
Differenz = + 0,0017 g.

VI. Bestimmung.

A. Nach der modifizierten Kepplerschen Methode.

5 ccm Parakresollösung, 10 ccm Phenollösung. Bei 57,7 ccm Gelbfärbung. 8. Teil = 7,2 ccm. Im Ganzen 64,9 ccm angewandte Bromlauge.

Verbraucht 7,1 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

7,1 · 0,007992 = 0,0567 — 0,3102 Titer
0,0567 freies Brom
0,2535 geb. Brom.

b_1 0,2535.

B. Nach der neuen Methode.

5 ccm Parakresollösung, 10 ccm Phenollösung. 57,7 ccm Bromlauge.

Verbraucht 5,40 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

5,40 · 0,007992 = 0,0432 — 0,2758 Titer
0,0432 freies Brom
0,2326 geb. Brom.

$b_2 = 0{,}2326.$

$b_1 - b_2 = 0{,}2535 - 0{,}2326 = 0{,}0209.$

g Kresol $= 0{,}67615 \cdot 0{,}0209 = 0{,}0142.$

g Phenol $= 0{,}19613\ (0{,}2535 - 4{,}4375 \cdot 0{,}0142) = 0{,}0376$ g.

Parakresol: Ber. 0,0131 g; gef. 0,0142 g.
Differenz $= +0{,}0011$ g.

Phenol: Ber. 0,0380 g; gef. 0,0376 g.
Differenz $= -0{,}0004$ g.

VII. Bestimmung.

A. Nach der modifizierten Kepplerschen Methode.

3 ccm Parakresollösung, 10 ccm Phenollösung. Bei 50 ccm Gelbfärbung, 8. Teil = 6,25 ccm. Angewandt: 56,25 ccm Bromlauge.

Verbraucht 4,88 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$4{,}88 \cdot 0{,}007992 = 0{,}0390$

0,2689 Titer
0,0390 freies Brom
0,2299 geb. Brom.

$b_1 = 0{,}2299.$

B. Nach der neuen Methode.

3 ccm Parakresollösung, 10 ccm Phenollösung und 50 ccm Bromlauge.

Verbraucht 3,00 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$0{,}007992 \cdot 3 = 0{,}0240$

0,2390 Titer
0,0240 freies Brom
0,2150 geb. Brom

$b_2 = 0{,}2150.$

$b_1 - b_2 = 0{,}2299 - 0{,}2150 = 0{,}0149.$

g Kresol $= 0{,}67615 \cdot 0{,}0149 = 0{,}010$ g

g Phenol $= 0{,}19613\ (0{,}2299 - 4{,}4375 \cdot 0{,}010) = 0{,}0364$ g.

Parakresol: Ber. 0,0079 g; gef. 0,0100 g
Differenz $= +0{,}0021$ g.

Phenol: Ber. 0,0380 g; gef. 0,0364 g
Differenz $= -0{,}0016$ g.

Aus diesen Bestimmungen ist es ersichtlich, daß sich diese beiden Methoden zur quantitativen Bestimmung von Phenol und Parakresol sehr gut eignen.

Ehe zu den Bestimmungen im Harn übergegangen werden soll, sei die vollständige Methode erst noch einmal genau beschrieben.

E. Ausführliche Beschreibung der Methode.

Methode zur quantitativen Bestimmung des Phenols und Parakresols in Gemischen.

Erforderliche Lösungen:

1. $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung.
2. Kaliumbromidbromatlösung (im Liter 0,834 g bromsaures Kalium und 2,97 g Bromkalium enthaltend), deren Titer man bestimmt.
3. 5% Jodkaliumlösung, die nach Ansäuren mit verdünnter Schwefelsäure Stärkelösung nicht bläuen darf.
4. Stärkelösung (aus löslicher Stärke bereitet).

A. Titration nach der modifizierten Kepplerschen Methode.

In einer ca. 500 ccm fassenden mit Glasstopfen versehenen Enghalsflasche versetzt man die genau gemessene Menge des Phenolgemisches (sofern es nicht wenigstens 100 ccm beträgt, verdünnt man es mit Wasser auf dieses Volumen) mit 20—30 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 1), schüttelt um und fügt aus einer Bürette unter Umschwenken zunächst so viel der Kaliumbromidbromatlösung hinzu, bis sich beim Schütteln der Niederschlag zusammenballt und die Flüssigkeit deutlich gelb gefärbt ist. Dann läßt man noch den achten Teil der angewandten Menge Bromlauge hinzufließen und läßt die Mischung gut verschlossen unter öfterem kräftigen Schütteln eine Stunde lang stehen. Hierauf filtriert man unter tunlichster Vermeidung von Bromverlust durch Glaswolle das Gemisch in 25—30 ccm 5%ige Jodkaliumlösung, spült die erste Flasche mit Wasser

nach, schüttelt zur Absorption der freien Bromdämpfe kräftig durch, wäscht damit den Niederschlag aus und titriert das ausgeschiedene Jod mit $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung.

B. Titration nach der neuen Methode.

Die gleiche Menge des Phenolgemisches wie bei A versetzt man in einer mit Glasstopfen versehenen Literflasche mit ca. 30 ccm 25%iger Salzsäure und verdünnt mit Wasser. (Bis zu 0,1 g Gesamtphenole ca. 500 ccm Wasser.) Dann fügt man unter gleichmäßigem langsamen Umschwenken diejenige Menge Bromlauge hinzu, die nach der Methode A bis zur Gelbfärbung der Flüssigkeit verbraucht wurde und läßt dann die Mischung ohne zu schütteln gut verschlossen 15 Minuten stehen. Es kommt hierbei hauptsächlich darauf an, daß der entstehende Niederschlag sehr feinflockig ausfällt, was man nur durch ganz vorsichtiges Umschwenken erzielt.

Nach 15 Minuten versetzt man die Mischung mit 25—30 ccm 5%iger Jodkaliumlösung, schüttelt allmählich um, bis die Flüssigkeit gleichmäßig gefärbt ist und läßt dann die Mischung eine Stunde vor Licht geschützt stehen. Nach dieser Zeit schüttelt man mehrere Male kräftig durch und titriert das ausgeschiedene Jod mit $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung.

Es ist von Vorteil, zu einer Bestimmung nicht mehr als 0,1 g Gesamtphenole zu nehmen, was man durch einen Vorversuch leicht ermitteln kann.

Die Berechnung ergibt sich wie folgt:

Man rechnet zunächst die verbrauchten ccm der $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung auf Brom um, zieht dieselben von dem Titer der angewandten Bromlauge ab und bezeichnet die gebundene Brommenge nach der modifizierten Kepplerschen Methode mit b_1, die gebundene Brommenge nach der anderen Methode mit b_2.

$b_1 - b_2$ ist die Differenz, aus der sich das vorhandene Parakresol berechnet.

$$\text{g Parakresol} = \frac{108{,}06}{159{,}84}(b_1 - b_2) = 0{,}67615\,(b_1 - b_2)$$

$$\text{g Phenol} = \frac{94{,}05}{479{,}52}\left(b_1 - \frac{479{,}52}{108{,}06} \cdot \text{gef. g Parakresol}\right)$$

$$= 0{,}19613\,(b_1 - 4{,}4375 \cdot \text{gef. g Parakresol}).$$

Den Titer der Bromlauge bestimmt man folgendermaßen: In einer verschließbaren Flasche von ca. 250 ccm Inhalt werden 100 ccm Bromlauge zunächst mit 10 ccm 25 %iger Salzsäure gut gemischt und mit 15 ccm 5 %iger Jodkaliumlösung versetzt.

Das frei gewordene Jod wird mit $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung titriert, wobei die Stärke erst gegen Ende der Reaktion zugefügt wird, d. h. wenn die Flüssigkeit nur noch schwach gelb gefärbt ist.

Die verbrauchte Menge Thiosulfat wird auf Brom berechnet, (1 ccm Thiosulfat = 0,007992 g Brom), woraus sich ergibt, wieviel Brom aus den 100 ccm Bromlauge durch Salzsäure frei gemacht ist.

F. Nachprüfung der neuen Methode.

Um zu sehen, ob die Methode so ausgearbeitet und beschrieben worden ist, daß auch ein mit der Methode nicht Vertrauter, im Titrieren gut Geübter sie mit Erfolg anwenden kann, wurde die Methode von dem Assistenten Herrn Dr. med. W. Sulze sowie den Herren J. Appenrodt und H. Reppin nachgeprüft.

Die Herren haben folgende Resultate erhalten:

1. Dr. W. Sulze.

Angewandt: 10 ccm Phenollösung (3,30 g im l) und 10 ccm Parakresollösung (2,25 g im l). Bei 60 ccm Bromlauge trat Gelbfärbung auf, der 8. Teil = 7,5, im ganzen 67,5 ccm Bromlauge angewandt.

Nach A verbraucht: 6,3 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.
„ B „ 5,7 „ „ „

$$6{,}3 \cdot 0{,}007992 = 0{,}05034$$
$$5{,}7 \cdot 0{,}007992 = 0{,}04555$$

0,3227 Titer	0,2868 Titer
0,0503	0,0456
$0{,}2724 = b_1$	$0{,}2412 = b_2$

Kresol $= 0{,}67615\ (b_1 - b_2) = 0{,}67615 \cdot 0{,}0312 = 0{,}02109$ g
Phenol $= 0{,}19613\ (0{,}2724 - 4{,}4375 \cdot 0{,}0211) = 0{,}0350$ g.

Parakresol: Ber. 0,0225 g; gef. 0,0211 g.
Differenz: $= -0{,}0014$ g.

Phenol: Ber. 0,0330 g; gef. 0,0350 g.
Differenz: $= +0{,}0020$ g.

2. J. Appenrodt.

Angewandt: 10 ccm Phenollösung (3,30 g im l) und 10 ccm Parakresollösung (2,25 g im l). Bei 60,5 ccm Bromlauge Gelbfärbung.

Nach A angewandt: 68 ccm Bromlauge.
„ B „ 60,50 „ „
Nach A verbraucht: 6,9 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.
„ B „ 6,75 „ „ „

Nach A	Nach B
0,3250 Titer	0,2892 Titer
0,0551	0,0539
$0{,}2699 = b_1$.	$0{,}2353 = b_2$.

g Kresol $= 0{,}67615\ (b_1 - b_2) = 0{,}67615 \cdot 0{,}0346 = 0{,}0234$ g.
g Phenol $= 0{,}19613\ (0{,}2699 - 4{,}4375 \cdot 0{,}0234) = 0{,}03258$ g.

Parakresol: Ber. 0,0225 g; gef. 0,0234 g.
Differenz $= +0{,}0009$ g.

Phenol: Ber. 0,0330 g; gef. 0,0326 g.
Differenz $= -0{,}0004$ g.

3. H. Reppin.

Angewandt: 10 ccm Phenollösung (3,30 g im l) und 10 ccm Parakresollösung (2,25 g im l). Bei 60 ccm Bromlauge Gelbfärbung.

Nach A angewandt: 67,5 ccm Bromlauge.
„ B „ 60,0 „ „ „
Nach A verbraucht: 6,60 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.
„ B „ 6,20 „ „ „

Nach A	Nach B
0,3227 Titer	0,2868 Titer
0,0527	0,0496
0,2700 = b_1.	0,2372 = b_2.

g Kresol = 0,67615 (b_1 b_2) 0,67615 · 0,0328 0,02217 g.
g Phenol = 0,19613 (0,2700 — 4,4375 · 0,0222) = 0,03363.

Parakresol: Ber. 0,0225 g; gef. 0,0222 g.
Differenz = — 0,0003 g.
Phenol: Ber. 0,0330 g; gef. 0,0336 g.
Differenz = + 0,0006 g.

Durch diese Nachprüfung ist erstens die Brauchbarkeit der Methode von neuem bewiesen worden und zweitens die genügend klare Ausdrucksweise in der Beschreibung derselben.

G. Anwendung der neuen Methode auf ortho- und meta-Kresol.

I. Orthokresolbestimmungen.

2,517 g frisch destilliertes ortho-Kresol „Kahlbaum", Siedepunkt 190° C, wurden in Wasser gelöst und zu einem Liter aufgefüllt.

Versuch I.

10 ccm dieser Lösung wurden mit 500 ccm Wasser verdünnt, 50 ccm Bromlauge und 20 ccm 25%ige Salzsäure zugefügt und nach 15 Minuten mit 20 ccm 5%iger Jodkaliumlösung versetzt und titriert.

Verbraucht 15,65 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$\frac{15{,}65 \cdot 0{,}007992}{0{,}12507}$ 0,2368 Titer
0,1251 freies Brom
0,1117 geb. Brom.

$479{,}52 : 108{,}06 = 0{,}1117 : x.$

Als Tribromorthokresol berechnet =
Orthokresol: Ber. 0,02517 g; gef. 0,02517 g.

Versuch II, wie I.

Verbraucht 15,60 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$\frac{15{,}60 \cdot 0{,}007992}{0{,}12467}$ 0,2368 Titer
0,1247 freies Brom
0,1121 geb. Brom.

$479{,}52 : 108{,}06 = 0{,}1121 : x.$

Orthokresol: Ber. 0,0252 g; gef. 0,0253 g.

Beim Orthokresol tritt in dieser starken Verdünnung kein Niederschlag auf, nur eine opaleszierende Trübung.

1. Gemisch.

A. Nach der modifizierten Kepplerschen Methode.

10 ccm Orthokresollösung (2,517 g im l) und 10 ccm Phenollösung (3,30 g im l) wurden auf 100 ccm mit Wasser verdünnt, 25 ccm Schwefelsäure (1:1) zugefügt und Bromlauge (50 – 0,2390) bis zur Gelbfärbung. Diese trat bei 56 ccm ein, dann den 8. Teil = 7 ccm hinzu, im ganzen also 63 ccm angewandt. Die Mischung wurde unter öfterem Schütteln 1 Stunde lang stehen gelassen, durch Glaswolle in 25 ccm 5%ige Jodkaliumlösung filtriert, mit Wasser gut nachgewaschen und titriert.

Verbraucht 6,65 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$\frac{6{,}65 \cdot 0{,}007992}{0{,}05314}$ 0,3011 Titer
0,0531 freies Brom
0,2480 geb. Brom.

B. Nach der neuen Methode.

10 ccm Phenollösung und 10 ccm Orthokresollösung wurden mit 500 ccm Wasser verdünnt, 30 ccm 25%ige Salzsäure und 56 ccm Bromlauge zugefügt und $^1/_4$ Stunde ruhig stehen gelassen. Nachher mit 25 ccm 5%iger Jodkaliumlösung versetzt 1 Stunde stehen gelassen, geschüttelt und titriert.

Verbraucht 1,45 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$$\frac{1{,}45 \cdot 0{,}007992}{0{,}01158}$$

0,2677 Titer
0,0116 freies Brom
0,2561 geb. Brom.

Die berechnete Brommenge für Phenol 3 Atome und ortho-Kresol 3 Atome = 0,2800 g,

für Phenol 3 Atome, ortho-Kresol 2 Atome = 0,2428 g.

Trotz der sehr guten Resultate mit reiner Orthokresollösung ging die Methode auf Gemische von Orthokresol und Phenol nicht anzuwenden. In letzterem Falle gibt $b_1 - b_2$ einen negativen Wert.

Auch ein zweiter Versuch mißlang vollständig.

II. Metakresolbestimmungen.

3,887 g frisch destilliertes Metakresol „Kahlbaum", Siedepunkt 202° C, wurden in Wasser gelöst und zu einem Liter aufgefüllt.

Versuch I.

10 ccm dieser Lösung wurden mit 500 ccm Wasser verdünnt, 50 ccm Bromlauge und 20 ccm 25%ige Salzsäure zugefügt und nach 15 Minuten mit 20 ccm 5%iger Jodkaliumlösung versetzt und titriert.

Verbraucht 8,10 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$$\frac{8{,}10 \cdot 0{,}007992}{0{,}06473}$$

0,2368 Titer
0,0647 freies Brom
0,1721 geb. Brom.

$$479{,}52 : 108{,}06 = 0{,}1721 : x.$$

Als Tribrommetakresol berechnet =

Metakresol: Ber. 0,0389 g; gef. 0,0388 g.

Versuch II, wie I.

Verbraucht 8,20 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$\frac{8{,}20 \cdot 0{,}007992}{0{,}06553}$ 0,2368 Titer
0,0655 freies Brom
0,1713 geb. Brom.

$479{,}52 : 108{,}06 = 0{,}1713 : x.$

Metakresol: Ber. 0,0389 g; gef. 0,0386 g.

Beim Metakresol scheidet sich nach einiger Zeit ein weißer, körniger Niederschlag ab.

1. Gemisch.

A. Nach der modifizierten Kepplerschen Methode.

10 ccm Metakresollösung (3,887 g im l) und 10 ccm Phenollösung (3,30 g im l) wurden auf 100 ccm mit Wasser verdünnt, 25 ccm Schwefelsäure (1 : 1) und Bromlauge (50 = 0,2390) bis zur Gelbfärbung zugefügt. Diese trat bei 77 ccm ein, dann den 8. Teil = 9,6 ccm hinzu, im ganzen also 86,6 ccm angewandt. Die Mischung wurde unter öfterem Schütteln 1 Stunde stehen gelassen, durch Glaswolle in 25 ccm 5%ige Jodkaliumlösung filtriert, mit Wasser gut nachgewaschen und titriert.

Verbraucht 5,00 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$\frac{5{,}00 \cdot 0{,}007992}{0{,}03996}$ 0,4139 Titer
0,0400 freies Brom
0,3739 geb. Brom.

B. Nach der neuen Methode.

10 ccm Metakresollösung und 10 ccm Phenollösung wurden mit 500 ccm Wasser verdünnt, 30 ccm 25%ige Salzsäure und 77 ccm Bromlauge zugefügt und $\frac{1}{4}$ Stunde ruhig stehen gelassen. Dann mit 25 ccm 5%iger Jodkaliumlösung versetzt, 1 Stunde stehen gelassen, geschüttelt und titriert.

Verbraucht 4,25 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$\frac{4{,}25 \cdot 0{,}007992}{0{,}03396}$ 0,3681 Titer
0,0339 freies Brom
0,3342 geb. Brom.

Die berechnete Brommenge für Phenol 3 Atome und für Metakresol 3 Atome = 0,3408 g; Phenol 3 Atome, Metakresol 2 Atome = 0,2833 g.

$$b_1 - b_2 = 0{,}3739 - 0{,}3342 = 0{,}0397.$$

g Metakresol = 0,67615 · 0,0397 = 0,0286 g.

g Phenol = 0,19613 (0,3739 — 4,4375 · 0,0268) = 0,050 g.

Metakresol: Ber. 0,0389 g; gef. 0,0268 g.
Differenz = — 0,0121 g.

Phenol: Ber. 0,0330 g; gef. 0,0500 g.
Differenz = + 0,0170 g.

Ein zweiter Versuch verlief ebenso ergebnislos. Genau so wie beim Orthokresol mißlangen auch hier die Versuche mit Gemischen.

H. Anwendung der vollständigen Methode zur quantitativen Bestimmung des Phenols und Parakresols im menschlichen Harn.

Verwendet wurde im Institut gesammelter Studentenharn. — Zwecks Bestimmung der Phenole mußte der Harn erst einer mehrfachen Destillation unterworfen werden.

Der schwach alkalisch gemachte Harn wurde zunächst auf ungefähr $^1/_5$ seines Volumens eingedampft, dann mit 5% seines ursprünglichen Volumens konzentrierter Schwefelsäure, die zuvor mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt war, versetzt und mittels Wasserdampf so lange destilliert, bis eine Probe mit Millonschem Reagens keine Rotfärbung mehr gab. Das Destillat wurde zwecks Bindung freier Säure mit Natriumbikarbonat im großen Überschuß versetzt und einer erneuten Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Es wurde wiederum bis zum Ausbleiben der Millonschen Reaktion destilliert.

Das Destillat wurde mit Natriumhydroxyd im Überschuß versetzt, eingedampft und zur quantitativen Bestimmung im Maßkolben aufgefüllt.

I. Bestimmung.

20 l gemischter Harn wurden auf die erwähnte Weise behandelt und auf 500 ccm im Maßkolben aufgefüllt.

A. Nach der modifizierten Kepplerschen Methode.

100 ccm der Lösung wurden mit Schwefelsäure neutralisiert und mit 30 ccm Schwefelsäure (1 : 1) und Bromlauge bis zum Eintritt der Gelbfärbung versetzt. Bei 72 ccm trat deutliche Gelbfärbung auf, auch ballte sich der Niederschlag bei starkem Schütteln allmählich zusammen. Dann wurde noch der 8. Teil = 9 ccm Bromlauge zugefügt, insgesamt also 81 ccm. Nach 1 Stunde wurde die Mischung durch Glaswolle filtriert und mit 30 ccm 5%iger Jodkaliumlösung versetzt und titriert.

Verbraucht 1,45 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$$1{,}45 \cdot 0{,}007992 = 0{,}0116 \text{ g.}$$

0,3872 Titer
0,0116 freies Brom
0,3756 geb. Brom = b_1.

B. Nach der neuen Methode.

100 ccm Lösung wurden mit 500 ccm Wasser verdünnt, 30 ccm 25%ige Salzsäure und 72 ccm Bromlauge zugefügt. Nach $^1/_4$ Stunde wurden 30 ccm 5%ige Jodkaliumlösung zugesetzt, 1 Stunde stehen gelassen und titriert.

Verbraucht 6,90 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$$6{,}90 \cdot 0{,}007992 = 0{,}0551.$$

0,3442 Titer
0,0551 freies Brom
0,2891 geb. Brom = b_2.

Berechnung:

$$\text{Parakresol: } = \frac{108{,}06}{159{,}84} (b_1 - b_2)$$

$$= 0{,}67615 \cdot 0{,}0865 = 0{,}0585 \text{ g.}$$

$$\text{Phenol:} = (b_1 - \frac{479{,}52}{108{,}06} \cdot \text{gef. Parakresol}) \frac{94{,}05}{479{,}52} =$$

$$(0{,}3756 - 4{,}4375 \cdot 0{,}0585)\ 0{,}19613 = 0{,}0228 \text{ g.}$$

Gefunden in 4 l Harn 0,0585 g p-Kresol
und 0,0228 g Phenol
Gesamtphenole = 0,0813 g.

In einem Liter Harn folglich

0,0146 g Parakresol und
0,0057 g Phenol
= 0,0203 g Gesamtphenole.

Die Parallelbestimmung ergab folgendes:

A. Nach der modifizierten Kepplerschen Methode.

100 ccm Lösung. Bei 80 ccm Bromlauge trat Gelbfärbung ein, 8. Teil = 10 ccm, insgesamt = 90 ccm Bromlauge angewandt.

Verbraucht 6,70 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$6{,}70 \cdot 0{,}007992 = 0{,}0535.$

0,4302 Titer
0,0535 freies Brom
0,3767 geb. Brom = b_1.

B. Nach der neuen Methode.

100 ccm Lösung und 80 ccm Bromlauge.

Verbraucht 12,40 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$12{,}40 \cdot 0{,}007992 = 0{,}0991.$

0,3824 Titer
0,0991 freies Brom
0,2833 geb. Brom = b_2.

$$\text{Parakresol} = \frac{108{,}06}{159{,}84} (b_1 - b_2) =$$

$$0{,}67615 \cdot 0{,}0934 = 0{,}0632 \text{ g.}$$

$$\text{Phenol} = 0{,}19613\ (0{,}3767 - 4{,}4375 \cdot 0{,}0632) = 0{,}0189 \text{ g.}$$

Gefunden in 4 l Harn:

0,0632 g Parakresol und
0,0189 g Phenol.
= 0,0821 g Gesamtphenole.

In einem Liter Harn:

0,0158 g Parakresol und
0,0047 g Phenol
= 0,0205 g Gesamtphenole.

2. Bestimmung.

Angewandt 20 l gemischter Harn. Auf 500 ccm aufgefüllt.

A. Nach der modifizierten Kepplerschen Methode.

100 ccm Lösung. Bei 64 ccm Bromlauge trat Gelbfärbung ein, den 8. Teil = 8 ccm zugefügt, insgesamt 72 ccm Bromlauge angewandt.

Verbraucht 0,95 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosutfatlösung.

$0{,}95 \cdot 0{,}007992 = 0{,}0076.$

0,3442 Titer
0,0076 freies Brom
0,3366 geb. Brom = b_1.

B. Nach der neuen Methode.

100 ccm Lösung und 64 ccm Bromlauge.

Verbraucht 3,90 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$3{,}90 \cdot 0{,}007992 = 0{,}0312.$

0,3059 Titer
0,0312 freies Brom
0,2747 geb. Brom = b_2.

Parakresol = 0,67615 $(b_1 - b_2)$ = 0,67615 · 0,0619 = 0,0419 g.
Phenol = 0,19613 (0,3366 — 4,4375 · 0,0419) = 0,0295 g.

In 4 Liter Harn:

Gefunden Parakresol = 0,0419 g
„ Phenol = 0,0295 g
Gesamtphenole = 0,0714 g

In einem Liter Harn:

Gefunden Parakresol = 0,0105 g
„ Phenol = 0,0074 g
Gesamtphenole = 0,0179 g.

Parallelbestimmung:

A. Nach der modifizierten Kepplerschen Methode.

100 ccm Lösung. Bei 64 ccm Bromlauge trat Gelbfärbung ein, den 8. Teil = 8 ccm zugefügt = 72 ccm Bromlauge.

Verbraucht 0,85 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$0{,}85 \cdot 0{,}007992 = 0{,}00759.$

0,3442 Titer
0,0076 freies Brom
0,3366 geb. Brom = b_1.

B. Nach der neuen Methode.

100 ccm Lösung und 64 ccm Bromlauge.

Verbraucht 3,80 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$3{,}80 \cdot 0{,}007992 = 0{,}0304$

0,3059 Titer
0,0304 freies Brom
0,2755 geb. Brom = b_2.

Parakresol = 0,67615 $(b_1 - b_2) = 0{,}67615 \cdot 0{,}0611 = 0{,}0413$ g.
Phenol = 0,19613 $(0{,}3366 - 4{,}4375 \cdot 0{,}0413) = 0{,}0301$ g.

In 4 Liter Harn:

Gefunden Parakresol = 0,0413 g
„ Phenol = 0,0301 g
Gesamtphenole = 0,0714 g.

In einem Liter Harn:

Gefunden Parakresol = 0,0103 g
„ Phenol = 0,0075 g
Gesamtphenole = 0,0178 g.

3. Bestimmung.

Angewandt 3,5 l gemischter Harn.

Auf 500 ccm aufgefüllt.

A. Nach der modifizierten Kepplerschen Methode.

125 ccm Lösung. Bei 24 ccm Bromlauge trat Gelbfärbung auf, den 8. Teil = 3 ccm zugesetzt, insgesamt 27 ccm Bromlauge angewandt.

Verbraucht 6,2 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

6,2 · 0,007992 = 0,0496.
0,1292 Titer
0,0496 freies Brom
0,0796 geb. Brom = b_1.

B. Nach der neuen Methode.

125 ccm Lösung, 24 ccm Bromlauge.

Verbraucht 6,00 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

6,00 · 0,007992 = 0,04795.
0,1147 Titer
0,0480 freies Brom
0,0667 geb. Brom = b_2.

Parakresol = 0,67615 $(b_1 - b_2)$ = 0,67615 · 0,0129 = 0,0087 g.
Phenol = 0,19613 (0,0796 − 4,4375 · 0,0087) = 0,0080 g.

In 0,875 l Harn:

Gefunden Parakresol = 0,0087 g
„ Phenol = 0,0080 g
Gesamtphenole = 0,0167 g.

In einem Liter Harn:

Gefunden Parakresol = 0,0099 g
„ Phenol = 0,0091 g
Gesamtphenole = 0,0190 g.

Parallelbestimmung.

A. Nach der modifizierten Kepplerschen Methode.

125 ccm Lösung. Bei 24 ccm Gelbfärbung, den 8. Teil = 3 ccm zugefügt, insgesamt 27 ccm Bromlauge angewandt.

Verbraucht 6,05 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$6{,}05 \cdot 0{,}007992 = 0{,}04835.$

0,1292 Titer
0,0484 freies Brom
0,0808 geb. Brom = b_1.

B. Nach der neuen Methode.

125 ccm Lösung und 24 ccm Bromlauge.

Verbraucht 6,00 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$6{,}00 \cdot 0{,}007992 = 0{,}04795.$

0,1147 Titer
0,0480 freies Brom
0,0667 geb. Brom = b_2.

Parakresol = $0{,}67615\ (b_1 - b_2) = 0.67615 \cdot 0{,}0141 = 0{,}0095$ g.

Phenol = $0{,}19613\ (0{,}0808 - 4{,}4375 \cdot 0{,}0095) = 0{,}0076$ g.

In 0,875 Liter Harn:

Gefunden Parakresol = 0,0095 g
„ Phenol = 0,0076 g
Gesamtphenole = 0,0171 g.

In einem Liter Harn:

Gefunden Parakresol = 0,0109 g
„ Phenol = 0,0087 g
Gesamtphenole = 0,0196 g.

4. Bestimmung.

Angewandt 10 l gemischter Harn.

Auf 500 ccm aufgefüllt.

A. Nach der modifizierten Kepplerschen Methode.

125 ccm Lösung. Bei 66,60 ccm Bromlauge trat Gelbfärbung ein, den 8. Teil = 8,3 ccm zugefügt = 74,90 ccm Bromlauge angewandt.

Verbraucht 10,40 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$10{,}4 \cdot 0{,}007992 = 0{,}0831.$

0,3580 Titer
0,0831 freies Brom
0,2749 geb. Brom = b_1.

B. Nach der neuen Methode.

125 ccm Lösung und 66,60 ccm Bromlauge.

Verbraucht 10,50 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$10{,}50 \cdot 0{,}007992 = 0{,}0839.$

0,3183 Titer
0,0839 freies Brom
0,2344 geb. Brom = b_2.

Parakresol = $0{,}67615\ (b_1 - b_2) = 0{,}67615 \cdot 0{,}0405 = 0{,}0277$ g.

Phenol = $0{,}19613\ (0{,}2749 - 4{,}4375 \cdot 0{,}0277) = 0{,}0298$ g.

In $2\,^1/_2$ Liter Harn:

Gefunden Parakresol = 0,0277 g
„ Phenol = 0,0298 g
Gesamtphenole = 0,0575 g.

In einem Liter Harn:

Gefunden Parakresol = 0,0111 g
„ Phenol = 0,0119 g
Gesamtphenole = 0,0230 g.

Parallelbestimmung.

A. Nach der modifizierten Kepplerschen Methode.

125 ccm Lösung. Bei 66,60 ccm Bromlauge trat Gelbfärbung ein, den 8. Teil = 8,3 ccm zugefügt, insgesamt 74,90 ccm Bromlauge angewandt.

Verbraucht 10,45 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

10,45 · 0,007992 = 0,08351.
0,3580 Titer
0,0835 freies Brom
0,2745 geb. Brom = b_1.

B. Nach der neuen Methode.

125 ccm Lösung und 66,60 ccm Bromlauge.

Verbraucht 10,70 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

10,70 · 0,007992 = 0,08551.
0,3183 Titer
0,0855 freies Brom
0,2328 geb. Brom = b_2.

Parakresol = 0,67615 $(b_1 - b_2)$ = 0,67615 · 0,0417 = 0,0282 g.
Phenol = 0,19613 (0,2745—4,4375 · 0,0282) = 0,0293 g.

In $2^1/_2$ Liter Harn:

Gefunden Parakresol = 0,0282 g
Gefunden Phenol = 0,0293 g
Gesamtphenole = 0,0575 g.

In einem Liter Harn:

Gefunden Parakresol = 0,0113 g
Gefunden Phenol = 0,0117 g
Gesamtphenole = 0,0230 g.

5. Bestimmung.

Angewandt 20 Liter gemischter Harn.
Auf 500 ccm aufgefüllt.

A. Nach der modifizierten Kepplerschen Methode.

Bei 80 ccm Bromlauge trat Gelbfärbung ein, den 8. Teil = 10 ccm zugefügt, im ganzen 90 ccm Bromlauge angewandt.

Verbraucht 6,5 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$6{,}50 \cdot 0{,}007992 = 0{,}05194$

0,4302 Titer
0,0519 freies Brom
0,3783 geb. Brom $= b_1$.

B. Nach der neuen Methode.

100 ccm Lösung und 80 ccm Bromlauge.

Verbraucht 12,5 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$12{,}5 \cdot 0{,}007992 = 0{,}09990$

0,3824 Titer
0,0999 freies Brom
0,2825 geb. Brom $= b_2$.

g Parakresol $= 0{,}67615\ (b_1 - b_2) = 0{,}67615 \cdot 0{,}0958 = 0{,}06477$ g

g Phenol $= 0{,}19613\ (0{,}3783 - 4{,}4375 \cdot 0{,}0648) = 0{,}01778$.

In 4 Liter Harn:

Gefunden Parakresol = 0,0648 g
Gefunden Phenol = 0,0178 g
Gesamtphenole = 0,0826 g.

In 1 Liter Harn:

Gefunden Parakresol = 0,0162 g
Gefunden Phenol = 0,0045 g
Gesamtphenole = 0,0207 g.

Parallelbestimmung.

A. Nach der modifizierten Kepplerschen Methode.

100 ccm Lösung. Bei 80 ccm Bromlauge trat Gelbfärbung ein; den 8. Teil = 10 ccm zugefügt, im ganzen 90 ccm Bromlauge angewandt.

Verbraucht 6,80 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$6{,}80 \cdot 0{,}007992 = 0{,}0543.$

0,4302 Titer
0,0543 freies Brom
0,3759 geb. Brom $= b_1$.

B. Nach der neuen Methode.

100 ccm Lösung und 80 ccm Bromlauge.
Verbraucht 12,60 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$12{,}60 \cdot 0{,}007992 = 0{,}1007.$

0,3824 Titer,
0,1007 freies Brom
0,2817 geb. Brom $= b_2$.

Parakresol $= 0{,}67615\ (b_1 - b_2) = 0{,}67615 \cdot 0{,}0942 = 0{,}06369$ g.
Phenol $= 0{,}19613\ (0{,}3759 - 4{,}4375 \cdot 0{,}0637) = 0{,}01827$ g.

In 4 Liter Harn:
Gefunden Parakresol = 0,0637 g
Gefunden Phenol = 0,0183 g
Gesamtphenole = 0,0820 g.

In 1 Liter Harn:
Gefunden Parakresol = 0,0159 g
Gefunden Phenol = 0,0046 g
Gesamtphenole = 0,0205 g.

Nach W. Mooser[1]) tritt bei der Destillation des Harnes mit Schwefelsäure eine geringe Sulfurierung des Phenols ein; er benutzt daher zur Destillation sirupöse Phosphorsäure.

Um zu prüten, ob die Säuren von Einfluß sind, dampfte ich 20 Liter gemischten Harn ein, teilte ihn in genau 2 Teile und destillierte den einen mit konzentrierter Schwefelsäure, den anderen Teil mit sirupöser Phosphorsäure.

Bei beiden Destillationen betrug die angewandte Säure ca. 5% des ursprünglichen Harnvolumens.

[1]) Z. f. physiol. Chem. **63,** 155 (1909).

6. Bestimmung.

Angewandt 10 l Harn, mit konzentrierter Schwefelsäure destilliert.

Auf 250 ccm aufgefüllt.

A. Nach der modifizierten Kepplerschen Methode.

100 ccm Lösung. Bei 64 ccm Bromlauge trat Gelbfärbung ein, den 8. Teil zugefügt = 8 ccm, insgesamt 72 ccm Bromlauge angewandt.

Verbraucht 4,50 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$$4{,}50 \cdot 0{,}007992 = 0{,}03596.$$

0,3442 Titer
0,0360 freies Brom
0,3082 geb. Brom $= b_1$.

B. Nach der neuen Methode.

100 ccm Lösung und 64 ccm Bromlauge.

Verbraucht 9,55 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

$$9{,}55 \cdot 0{,}007992 = 0{,}07632.$$

0,3059 Titer
0,0763 freies Brom.
0,2296 geb. Brom $= b_2$.

Parakresol $= 0{,}67615\ (b_1 - b_2) = 0{,}67615 \cdot 0{,}0786 = 0{,}0531$ g.

Phenol $= 0{,}19613\ (0{,}3082 - 4{,}4375 \cdot 0{,}0531) = 0{,}0142$ g.

In 4 Liter Harn:

Gefunden Parakresol = 0,0531 g
Gefunden Phenol = 0,0142 g
Gesamtphenole = 0,0673 g.

In 1 Liter Harn:

Gefunden Parakresol = 0,0133 g
Gefunden Phenol = 0,0036 g
Gesamtphenole = 0,0169 g.

Parallelbestimmung.

Nach W. Mooser mit sirupöser Phosphorsäure destilliert. 10 Liter gemischten Harn angewandt. Auf 250 ccm aufgefüllt.

A. Nach der modifizierten Kepplerschen Methode.

100 ccm Lösung. Bei ebenfalls 64 ccm Bromlauge trat Gelbfärbung ein, den 8. Teil zugefügt = 8 ccm; insgesamt = 72 ccm Bromlauge angewandt.

Verbraucht 4,20 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

4,20 · 0,007992 = 0,03356.

0,3442 Titer
0.0336 freies Brom
0,3106 geb. Brom = b_1.

B. Nach der neuen Methode.

100 ccm Lösung und 64 ccm Bromlauge.

Verbraucht 9,40 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung.

9,40 · 0,007992 = 0.07512.

0,3059 Titer
0,0751 freies Brom
0,2308 geb. Brom = b_2.

Parakresol = 0,67615 $(b_1 - b_2)$ = 0,67615 · 0,0798 = 0,05395 g.
Phenol = 0,19613 (0,3106 — 4,4375 · 0,0540) = 0,0139 g.

In 4 Liter Harn:

Gefunden Parakresol = 0,0540 g
Gefunden Phenol = 0,0139 g
Gesamtphenole = 0,0679 g.

In einem Liter Harn:

Gefunden Parakresol = 0,0135 g
Gefunden Phenol = 0,0035 g
Gesamtphenole = 0,0170 g.

Bei dieser einen Bestimmung konnte kein wesentlicher Unterschied zwischen einer Destillation mit Phosphorsäure und einer solchen mit Schwefelsäure bemerkt werden.

Man sieht aus diesen Bestimmungen, daß zwar der Parakresolgehalt im Harne durchschnittlich überwiegt, daß aber der Phenolgehalt doch ein viel größerer ist als bisher angenommen wurde.

Ferner ist das Schwanken des Verhältnisses zwischen Parakresol und Phenol ein ziemlich bedeutendes. Im Durchschnitt sind in einem Liter gemischten Harnes 0,0195 g Gesamtphenole gefunden worden.

Der Höchstgehalt an Parakresol betrug 79,5 % der Gesamtphenole, der Mindestgehalt 48,0 %.

IV. Ergebnisse der Untersuchung.

1. Es wurde in Übereinstimmung mit einer Angabe Rumpfs nachgewiesen, daß entgegen der Behauptung von Baumann und Brieger Tribromparakresolbrom nicht unter Kohlensäureabspaltung in Tribromphenol übergeht.

2. Es wurden die Bedingungen festgestellt, unter denen Tribromparakresol durch Jodkalium in Dibromparakresol quantitativ übergeführt wird.

3. Es wurde die Kepplersche Methode, welche nur auf Kresole anwendbar ist, modifiziert, um sie auf Phenol und Phenolparakresolgemische anwenden zu können.

4. Es wurde eine Methode ausgearbeitet zur quantitativen Bestimmung des Phenols und Parakresols in den Gemischen derselben.

5. Bestimmungen des Parakresols und Phenols im Harne von Studenten ergaben einen Gesamtphenolgehalt von 0,0169 g — 0,0230 g im Liter, einen Parakresolgehalt von 48—79,5% und einen Phenolgehalt von 20,5—52% der Gesamtphenole.

Lebenslauf.

Ich, Rudolf Zimmermann, evangelisch-lutherischer Konfession, wurde am 3. März 1883 als Sohn des Kassierers der Kgl. sächs. Staatseisenbahnen Eduard Zimmermann in Dresden geboren. Nach erhaltenem Elementarunterricht besuchte ich von Ostern 1893 bis Ostern 1901 die Drei König-Schule zu Dresden, lernte sodann als Apotheker und bezog Ostern 1905 die Universität Leipzig. Im Herbst 1907 bestand ich die pharmazeutische Staatsprüfung mit Note I und im Juli 1908 die für Chemiker vorgeschriebenen Verbandsexamina.